M.A. LEONTOWITSCH

EINFÜHRUNG IN DIE THERMODYNAMIK

DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

M. A. LEONTOWITSCH

EINFÜHRUNG IN DIE THERMODYNAMIK

DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN



HOCHSCHULBÜCHER FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON FRANZ X. EDER UND ROBERT ROMPE

BAND 6

EINFÜHRUNG IN DIE THERMODYNAMIK

VON M. A. LEONTOWITSCH

1953

DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

BERLIN

М. А. ЛЕОНТОВИЧ
ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ

Vom Ministerium für Hochschulbildung der UdSSR als Lehrbuch an Staatlichen Universitäten zugelassen.
Erschienen im Staatsverlag für technisch-theoretische Literatur, Moskau-Leningrad 1952. Die Übersetzung nach der 2. überarbeiteten Auflage sowie die wissenschaftliche Redaktion lag in den Händen von Dr. Hans Jancke.

Erschienen im Deutschen Verlag der Wissenschaften, Berlin C 2, Oberwasserstr. 11/12
Bestell-Nr. 22030 Lizenz-Nr. 206 · 435/16/52
Satz und Druck: Druckerei Fortschritt Erfurt V/4/59 - 3,25 - 435/16/52 - 14826 (70)

Inhaltsübersicht

Vorwort zur zweiten Auflage

In der zweiten Auflage wurde eine größere Zahl von Fehlern, Druckfehlern und redaktionellen Defekten berichtigt, die teils von mir bemerkt, teils von Kollegen mir freundlicherweise mitgeteilt wurden; sie befanden sich sowohl im Text wie in den Aufgaben. Trotzdem trägt das Buch, sowohl hinsichtlich der gebrachten Aufgaben wie der Art der Darstellung, die Spuren seiner Herkunft und besitzt den Charakter einer überarbeiteten Vorlesung.

Vorwort zur ersten Auflage

In dem vorliegenden Buche wird die gedrängte Darstellung eines Lehrganges der Thermodynamik gegeben, wie er vom Verfasser vor Studenten der Physik während mehrerer Jahre gelesen wurde. Dargestellt werden die Grundsätze der Thermodynamik und ihre Anwendungen in verschiedenen Zweigen der Physik. Die statistische Thermodynamik ist in diesem Lehrgang nicht mit einbezogen, sie soll später folgen. Auf diese Weise soll der vorliegende Lehrgang nicht nur die Bekanntschaft mit den Anwendungen der Thermodynamik vermitteln, sondern gleichzeitig eine Vorbereitung auf das Studium der physikalischen Statistik darstellen.

Die traditionelle gesonderte Behandlung der phänomenologischen und statistischen Thermodynamik läßt sich heutzutage weder mit allgemeinen prinzipiellen Überlegungen, noch durch die Gebiete ihrer Anwendung rechtfertigen. Im Gegensatz hierzu ist es außerordentlich schwierig, einen Unterricht mit einer einheitlichen Darstellung der Thermodynamik — ohne die Unterteilung in phänomenologischen und statistischen Teil — durchzuführen. In der Praxis wird die Angelegenheit noch weiter erschwert durch Überlegungen, die mit der Aufstellung des entsprechenden Lehrplanes verknüpft sind. Der Autor hat sich daher entschlossen, in diesem Lehrbuch nur die phänomenologische Thermodynamik zu behandeln. Dabei war der Autor bemüht, eine Darstellung zu geben, die auf möglichst natürlichem Wege zur Erlernung der Statistik führt. In besonders wichtigen Fällen hat der Autor dabei, wenn auch nur in großen Zügen, auf die Bedeutung hingewiesen, die bestimmte thermodynamische Begriffe und Lehrsätze in der Statistik besitzen. In der Anlage des Lehrganges spiegeln sich die oben angeführten Aufgaben wider, die sich der Autor gestellt hat. Besonderer Nachdruck wurde auf die Lehrsätze der Thermodynamik gelegt, die die Eigenschaften des thermodynamischen Gleichgewichtes betreffen. Meiner Ansicht nach war es dabei natürlich, schon in der phänomenologischen Thermodynamik die Unterteilung der Parameter, die den Zustand eines Systems beschreiben, in äußere und innere durchzuführen, wie es üblicherweise erst in der Statistik geschieht. Bei den Folgerungen aus den Grundgleichungen der Thermodynamik reversibler Prozesse habe ich mich schließlich auf solche beschränkt, bei denen einerseits das wichtigste, die Existenz eines integrierenden Faktors für die elementare Wärmemenge, die dem System zugeführt wird, herausgearbeitet wird, andererseits aber die Verwendung des Theorems von CARATHÉODORY über PFAFFsche Formen mit n Variablen vermieden wird. (Die Beweisführung hierfür würde zuviel

an mathematischer Vorbildung erfordern.) Bei der Darstellung der Lehrsätze der Thermodynamik für irreversible Prozesse wird auf die Verallgemeinerung der thermodynamischen Funktionen für Nicht-Gleichgewichtszustände ausführlich eingegangen.

Die Grundaufgabe des vorliegenden Lehrbuches ist, die Anwendung thermodynamischer Methoden auf konkrete physikalische Probleme zu erörtern. Die Anwendungsbeispiele wurden nach Möglichkeit den verschiedensten Gebieten der Physik entnommen, eine Anwendung auf physikochemische Fragen konnte des Umfanges des Lehrbuches wegen nicht ausführlicher erörtert werden. Eine Reihe von Anwendungsbeispielen wird aber in Form von Aufgaben gegeben.

Es wird vorausgesetzt, daß der Leser mit der Darstellung der Thermodynamik in einem allgemeinen Lehrbuch der Physik vertraut ist (z. B. dem Abschnitt über Thermodynamik von G. S. Gorelik im ersten Band des Lehrbuchs der Physik, Redaktion M. D. Papalexi, Staatsverlag für theoretisch-technische Literatur, Moskau-Leningrad 1948). An mathematischer Vorbildung wird etwa der Inhalt eines normalen Lehrbuches der Analysis vorausgesetzt, einige über diesen Rahmen hinausgehende Theoreme aus dem Gebiet der Differentialgleichungen werden in diesem Buche unter Angabe von Lehrbüchern, in denen sie dargestellt sind, verwendet.

Bei der Auswahl und Bearbeitung der Aufgaben beteiligte sich Assistent W. I. Kogan, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

Einführung

Die Thermodynamik stellt den Teil der theoretischen Physik dar, der sich mit der Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften physikalischer Systeme im Gleichgewichtszustand und außerdem mit den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die bei der Herstellung dieses Gleichgewichtes eine Rolle spielen, beschäftigt.

Die Thermodynamik kann man unterteilen in eine phänomenologische und eine statistische Thermodynamik. Zu der phänomenologischen Thermodynamik, von der allein weiter die Rede sein wird, werden alle Gesetzmäßigkeiten gerechnet, zu deren Formulierung und Anwendung es nicht notwendig ist, auf den inneren molekularen Bau und den Mechanismus der molekularen Prozesse in den betrachteten Körpern einzugehen. Dieser Teil der Thermodynamik geht von einer Reihe experimentell aufgestellter Sätze aus und benutzt bekannte Daten über die Eigenschaften der Körper. Die statistische Thermodynamik benutzt von Anfang an bestimmte Vorstellungen über den molekularen (atomaren) Bau der Körper. Für sie ist die Verwendung statistischer Methoden und des mathematischen Apparates der Wahrscheinlichkeitsrechnung charakteristisch. Bei dem augenblicklichen Stande der Wissenschaft muß man stets im Auge behalten, daß eine derartige Unterteilung der Thermodynamik in eine phänomenologische und eine statistische Thermodynamik nur bedingt zulässig ist und mehr von pädagogischen als von logischen Überlegungen gefordert wird.

I. Grundbegriffe und Sätze der Thermodynamik

§ 1. Der Zustand eines physikalischen Systems und die ihn bestimmenden Größen

Bei der Betrachtung von Fragen, die mit irgendwelchen Prozessen in physikalischen Systemen (physikalischen Körpern) in Zusammenhang stehen, insbesondere aber, wenn wir Fragen herausgreifen, die sich auf das Gleichgewicht in diesen Systemen beziehen, müssen wir jedesmal genau feststellen, welches konkrete System wir betrachten, und das System in bestimmter Weise gegen die Körper seiner Umgebung abgrenzen. Wir müssen den Zustand des Systems selbst charakterisieren und ebenso auch die äußeren Bedingungen, unter denen es sich befindet.

Erläutern wir das Gesagte an einem möglichst einfachen Beispiel:

In einem Gefäß sei ein Gas eingeschlossen. Unser System ist das Gas, das aus Molekülen besteht. Dieses Gas tritt mit den Wänden des Gefäßes, in dem es sich befindet, in Wechselwirkung.

In diesem gegebenen Falle können wir die Körper der Umgebung, mit denen die Moleküle des Gases in Wechselwirkung treten, durch die Lage der Gefäßwände charakterisieren, da das Volumen des Gefäßes davon abhängt, wo sich seine Wände befinden.

Größen, die den *Zustand der Umgebung* beschreiben, mit der unser System in Wechselwirkung steht, nennen wir *äußere Parameter* des Systems.

Der Zustand des Gases selbst wird letzten Endes durch Ort und Geschwindigkeit sämtlicher Moleküle des Gases bestimmt; alle Größen, die hiervon abhängen, bestimmen den *inneren Zustand des Systems.* Wir nennen sie die *inneren Parameter des Systems*. So ist beispielsweise der Druck des Gases auf einen bestimmten Teil der Wand eine Funktion der Koordinaten der Gasmoleküle und der Lage der Wand (die Wand als Körper der Umgebung betrachtet), da von der Lage der Wand die Wechselwirkungskräfte zwischen den Gasmolekülen und der Wand abhängen.

Den Druck rechnen wir daher zu den inneren Parametern.

Für beliebige Systeme führen wir genau ebenso folgende Definitionen ein:

Äußere Parameter eines Systems nennen wir Größen, die die Lage der Körper der Umgebung bestimmen, sowie ihre Funktionen, d. h. Funktionen der generalisierten Koordinaten der Körper der Umgebung, mit denen unser System in Wechselwirkung steht (wobei die Körper der Umwelt nicht von Ort und Geschwindigkeit der Moleküle unseres Systems abhängen sollen).

Innere Parameter eines Systems nennen wir beliebige Funktionen der Koordinaten und Geschwindigkeiten der Moleküle des Systems, sowie der Koordinaten der Körper der Umgebung.[1])

Zur vollständigen Beschreibung des Zustandes, in dem sich unser System befindet, gehört außerdem die Angabe seiner *Temperatur.* Eine eingehendere Untersuchung dieses grundsätzlichen Begriffes geben wir weiter unten in § 7.

Zur Erläuterung dieser Definitionen einige Beispiele:

Gas im Schwerefeld. Der Zustand des Gases hängt nicht nur von dem Ort der Gefäßwände und ihrer Temperatur ab, sondern auch von der Schwerkraft, die aber einen äußeren Parameter darstellt, weil sie vom Ort außerhalb des Systems liegender Körper, der Quellen der Schwerkraft, abhängt.

Gas im elektrischen Feld. Die Feldstärke ist ein äußerer Parameter: sie wird durch die Lage der Ladungen bestimmt, die das Feld erzeugen und nicht zu unserem System gehören; der elektrische Zustand des Gases dagegen — seine Polarisation — ist ein innerer Parameter, der durch die Lage der Ladungen in den Gasmolekülen bestimmt wird.

§ 2. Arbeit, die von dem System geleistet wird

Der Begriff der Arbeit, die von einem System bei einer Änderung des Zustandes des Systems geleistet wird, spielt in den Überlegungen der Thermodynamik eine wesentliche Rolle.

Wenn wir von der Arbeit sprechen, die das System an äußeren Körpern leistet, dann meinen wir eine Arbeit der Kräfte, mit denen das von uns abgegrenzte System auf die äußeren Körper einwirkt. Diese Arbeit leistet das System bei einer bestimmten Verschiebung der äußeren Körper. Es ist daher klar, daß das System eine von Null verschiedene Arbeit nur dann leistet, wenn eine Verschiebung der äußeren Körper eintritt, mit anderen Worten also, wenn die äußeren Parameter, die den Zustand des Systems bestimmen, geändert werden.

Dazu bemerken wir, daß wir stets von der *Arbeit* sprechen werden, *die das System leistet.* Arbeit, die an dem System geleistet wird, hat dann dieselbe absolute Größe, aber umgekehrtes Vorzeichen.

Wir wollen nun als Beispiele dafür, wie die von dem System geleistete Arbeit auszudrücken ist, einige typische Fälle untersuchen.

Zunächst schreiben wir den Ausdruck für die Arbeit an, die von einem Gas oder einer Flüssigkeit, die sich in einem Gefäß befinden, geleistet wird, wenn dieses seine Form oder sein Volumen ändert. Ein Gas in einem Zylinder mit Kolben ist ein offensichtlich häufig verwirklichter Fall für dieses Beispiel. Die Kraft, die auf ein Oberflächenelement df der Gefäßwand einwirkt, ist gleich $p\,df$ (wobei p der Druck des Gases oder der Flüssigkeit an dem Punkte ist, an dem sich df befindet). Diese Kraft hat die Richtung der nach außen gerichteten Normalen zu dem Flächenelement df. Die Arbeit bei Verschiebung des Oberflächenelementes df in ein anderes

[1]) Bei dieser Definition beschränken wir uns auf die einfachsten Fälle, bei denen die innerhalb des Systems vorhandene Strahlung (das elektromagnetische Feld) keine Rolle spielt. Im allgemeineren Fall sollen die Größen, die das Feld innerhalb des Systems bestimmen, ebenfalls zu den inneren Parametern gerechnet werden. (vgl. §§ 25 und 26).

im Abstande ds in Richtung der äußeren Normalen ist gleich $p \cdot ds \cdot df$, und die von dem System geleistete Arbeit ist gleich

$$dW = \int p \, ds \, df, \tag{1.1}$$

wobei sich die Integration über die gesamte Oberfläche des Gefäßes erstreckt und die Verschiebung ds eine Funktion des Ortes auf dieser Oberfläche ist.

Wenn innerhalb unseres Systems mechanisches Gleichgewicht herrscht (bei Abwesenheit eines Schwerefeldes oder anderer äußerer Felder), dann ist der Druck an allen seinen Punkten gleich, so daß p aus dem Integralzeichen herausgenommen werden kann, und wir erhalten $dW = p \int ds \cdot df$. Wie man sich aber leicht überzeugt, ist $\int ds \, df$ gleich der Änderung des Volumens V des Systems bei dem betrachteten Prozeß. So haben wir also in diesem Falle

$$dW = p \, dV. \tag{1.2}$$

Es muß ausdrücklich hervorgehoben werden, daß nur bei einer Verschiebung der äußeren Körper die Arbeit von Null verschieden ist. Bei einer Expansion des Gases in das Vakuum ist daher die Arbeit Null. Dies ist ebenfalls aus der Gleichung (1.1) zu entnehmen, da bei einer Ausdehnung des Gases in den leeren Raum der Druck an der Grenze des Gases Null ist und daher das Integral in (1.1) ebenfalls verschwindet.

Bei der Herleitung der Gleichung (1.1) betrachteten wir ein Gefäß mit einem Gas oder einer Flüssigkeit und eine Verschiebung der Wände dieses Gefäßes. Man muß dabei im Auge behalten, daß diese Wände nicht unbedingt aus festen Körpern zu bestehen brauchen. In unserem Gase oder unserer Flüssigkeit können wir auch einen bestimmten Teil des Ganzen gesondert betrachten und diesen Teil als unser System ansehen, den umgebenden Rest des Gases oder der Flüssigkeit aber als äußere Körper. Die Rolle der Wand spielt dann die Grenze zwischen diesen beiden Teilen des Gases, und die Ausdrücke (1.1) und (1.2) bleiben auch in diesem Fall anwendbar.

In den Fällen, in denen die auf die Wand wirksamen Kräfte keinen Druck in der Normalen darstellen, wie bei der Deformation eines festen Körpers, wird der Ausdruck für die Arbeit komplizierter. Wenn wir als Spannungskomponenten in der normalen und tangentialen Richtung $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_x, \tau_y, \tau_z$ einführen, können wir für den Fall der homogenen Deformation eines Körpers mit dem Volumen V den Ausdruck für die Arbeit folgendermaßen schreiben:

$$dW = -V\left\{\sigma_x d\varepsilon_x + \sigma_y d\varepsilon_y + \sigma_z d\varepsilon_z + \tau_x d\gamma_x + \tau_y d\gamma_y + \tau_z d\gamma_z\right\}, \tag{1.3}$$

wobei $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z; \gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ die Komponenten der Dilatation und Kompression parallel den Koordinatenachsen bezeichnen. In diesem Ausdruck stellen die ersten drei Glieder die Arbeit der Dilatation und die letzten drei Glieder die Arbeit der Kompression dar.

Betrachten wir nunmehr die Arbeit, die bei einer Änderung des elektrischen Feldes in einem Dielektrikum geleistet wird. In diesem Fall ist unser System der Raum, der von dem Dielektrikum eingenommen wird. Eine Änderung des elektrischen Feldes in dem Dielektrikum wird durch eine Verschiebung der Ladungen,

die das Feld erzeugen, hervorgerufen. Wie in der Elektrostatik gezeigt wird, kann diese Arbeit für die Volumeneinheit des Dielektrikums in folgender Form geschrieben werden:

$$dW = -\frac{1}{4\pi}\left\{ E_x dD_x + E_y dD_y + E_z dD_z \right\}, \tag{1.4}$$

wobei E_x, E_y, E_z die Komponenten des elektrischen Feldes und D_x, D_y, D_z die Komponenten der dielektrischen Verschiebung bezeichnen. Das Minuszeichen steht, weil wir, wie stets, den Ausdruck für die von dem System geleistete Arbeit schreiben und nicht für die an dem System geleistete Arbeit.

Analog dazu wird die Arbeit für die Volumeneinheit des Körpers bei Änderung seines magnetischen Zustandes durch den Ausdruck

$$dW = -\frac{1}{4\pi}\left\{ H_x dB_x + H_y dB_y + H_z dB_z \right\} \tag{1.5}$$

gegeben, wobei H das Magnetfeld und B die magnetische Induktion bezeichnen.

Um den Ausdruck für die Arbeit des Systems im allgemeinen Falle anzugeben, bezeichnen wir die äußeren Parameter des Systems mit a_1, a_2, $a_3 \ldots$ (die im LAGRANGEschen Sinne generalisierten Koordinaten der äußeren Körper) und mit A_1, A_2, $A_3 \ldots$ die generalisierten Kräfte, die sich auf diese äußeren Parameter beziehen. Diese Kräfte wirken auf die äußeren Körper und werden durch ihre Wechselwirkung mit unserem System hervorgerufen. Dann ist nach einer bekannten Formel der Mechanik die Arbeit

$$dW = \sum A_i da_i. \tag{1.6}$$

Die generalisierten Kräfte A_i hängen, allgemein gesprochen, von den äußeren Parametern $a_1 \ldots a_n \ldots$ (und ebenso von ihren Ableitungen nach der Zeit), der Temperatur und dem inneren Zustand des Körpers ab. In unseren Beispielen sind für den Fall des Gases die äußeren Parameter und generalisierten Kräfte

$$a_1 = V; \qquad A_1 = p; \tag{1.7}$$

im Falle des festen Körpers für die Deformationsarbeit

$$\begin{aligned} &A_1 = -V\sigma_x, \quad &A_2 = -V\sigma_y, \quad &A_3 = \ldots\ldots, \quad &A_6 = -V\tau_z; \\ &a_1 = \varepsilon_x, \quad &a_2 = \varepsilon_y, \quad &a_3 = \ldots\ldots, \quad &a_6 = \gamma_z; \end{aligned} \tag{1.8}$$

im Falle des elektrischen Feldes

$$\begin{aligned} &A_1 = -\frac{E_x}{4\pi}, \quad &A_2 = -\frac{E_y}{4\pi}, \quad &A_3 = -\frac{E_z}{4\pi}; \\ &a_1 = D_x, \quad &a_2 = D_y, \quad &a_3 = D_z \end{aligned} \tag{1.9}$$

und analog im Falle des Magnetfeldes.

Es ist wesentlich, daß dabei in den Ausdruck für die Arbeit das Differential der Temperatur *nicht eingeht.*

Die Arbeit hängt, allgemein gesprochen, *von der Art ab*, *wie der Übergang von einem Zustand in den anderen vollzogen wird.* In dieser Beziehung ist der einfachste Fall, der in der Mechanik der konservativen Systeme betrachtet wird — wobei die Arbeit nicht vom Wege abhängt — eine Ausnahme. Die Abhängigkeit der Arbeit vom Wege ist schon im einfachsten Falle, bei der Ausdehnung eines Gases, zu erkennen. Da der Druck p nicht nur vom Volumen V des Gases abhängt, sondern auch von der Temperatur t, ändert sich beim Übergang von einem bestimmten Anfangszustand (d. h. von bestimmten Werten von V_1 und t_1) in einen bestimmten Endzustand (V_2 und t_2) die Temperatur in verschiedener Weise, so daß sich auch für die Arbeit, die nach der Formel

$$W = \int p(V, t)\, dV \tag{1.10}$$

bestimmt wird, ein verschiedener Wert ergibt.

Die Tatsache, daß die Arbeit vom Wege abhängt und folglich für einen Kreisprozeß, in dessen Verlauf das System wieder in den Anfangszustand zurückkehrt, nicht verschwindet, wird bei sämtlichen Wärmekraftmaschinen benutzt. Wenn in diesem Falle die Arbeit stets Null wäre, gäbe es keine Wärmekraftmaschine.

§ 3. Die adiabatische Isolierung und der adiabatische Prozeß

Der Charakter der Wechselwirkung mit den Körpern der Umwelt hängt von den physikalischen Eigenschaften der Oberfläche ab, die unser System begrenzt. In der Thermodynamik spielt der Begriff der adiabatischen Wand und des adiabatisch isolierten Systems eine äußerst wichtige Rolle. Dieser Begriff ist als eine Idealisierung der Eigenschaften bestimmter Wände aufzufassen, wie z. B. solcher aus porösem Material oder der Wände eines Dewar-Gefäßes.

Als adiabatisch isoliert bezeichnen wir ein System, das sich unter solchen Bedingungen befindet (von einer derartigen Wand eingeschlossen ist), daß sein Zustand nur durch eine Änderung der äußeren Parameter geändert werden kann. Selbst eine Änderung der Temperatur der äußeren Körper hat keinen Einfluß auf den Zustand des Systems. Man kann also sagen, daß für ein adiabatisch isoliertes System die gesamte Wechselwirkung mit den umgebenden Körpern auf die Kräfte beschränkt ist, die bestimmten äußeren Parametern entsprechen.

Den Zustand eines Körpers, der von einem Dewar-Gefäß umschlossen ist, kann nur geändert werden durch Änderung des Volumens des Außengefäßes, durch eine Einwirkung der Schwerkraft oder durch die Wirkung eines magnetischen Feldes: eine Änderung der Temperatur der äußeren Körper hat praktisch keinen Einfluß auf den Zustand des Systems in dem Gefäß. Jeder Prozeß, der in einem solchen System vor sich geht, wird als adiabatischer Prozeß bezeichnet. Unten (in § 5) werden wir sehen, daß eine solche Definition der üblichen entspricht, bei der gefordert wird, daß bei adiabatischen Prozessen das System Wärme weder aufnehmen noch abgeben darf.

§ 4. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie für ein adiabatisch isoliertes System

Betrachten wir zunächst den Ausdruck für das Gesetz von der Erhaltung der Energie (das bei Anwendung auf Aufgaben, wie sie in der Thermodynamik betrachtet

werden, „erster Hauptsatz" genannt wird) für den Sonderfall eines adiabatisch isolierten Systems. Das Ergebnis der experimentell festgestellten Tatsachen, das dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik zugrunde liegt, kann auf folgende Weise formuliert werden:

In einem adiabatisch isolierten System hängt die Arbeit beim Übergang von einem bestimmten Anfangszustand in einen bestimmten Endzustand nicht davon ab, auf welchem Wege dieser Übergang vollzogen wird, sondern wird allein durch Anfangs- und Endzustand des Systems bestimmt.

Diese Aussage ist ein unmittelbares Resultat der Versuche von JOULE und ähnlicher Versuche, die zur Entdeckung des Energie-Erhaltungssatzes geführt haben. Aus dieser Formulierung ergibt sich die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art (einer Maschine, die Arbeit ohne irgendwelche Änderungen im Zustande der Körper zu leisten imstande ist). Tatsächlich muß die Arbeit, wenn Anfangs- und Endzustand des Systems gleich sind, verschwinden.

Aus der Unabhängigkeit der Arbeit vom Wege des Übergangs ergibt sich sofort die Existenz einer Funktion des Zustandes: der Energie des Systems. Die Energie eines Systems wird dadurch bestimmt, daß für einen adiabatischen Prozeß die Arbeit W_{12} beim Übergang von einem beliebigen Zustand 1 in einen beliebigen anderen Zustand 2 als Differenz der Energiewerte in diesen Zuständen dargestellt werden kann:

$$W_{12} = U_1 - U_2 \tag{1.11}$$

Tatsächlich kann die Arbeit des Systems beim Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 2 in der Form eines Integrals

$$W_{12} = \int_1^2 \Sigma A_i \, da_i \tag{1.12}$$

geschrieben werden, wobei die A_i Funktionen des Zustandes sind, d. h. Funktionen der äußeren Parameter a_i, der Temperatur t und der inneren Parameter ξ_i. Für einen adiabatischen Prozeß hängt dieses Integral vom Wege nicht ab. Infolgedessen stellt, nach einem bekannten Theorem der Analysis, der Ausdruck unter dem Integral, d. h. die Elementararbeit $dW = \Sigma A_i da_i$, ein vollständiges Differential irgendeiner Funktion des Zustandes dar. Diese Funktion bezeichnen wir, mit umgekehrten Vorzeichen genommen, mit $U = U(a_i, t, \xi_i)$. Diese Größe U stellt die *Energie des Systems* dar. Infolgedessen ist

$$dW = -dU(a, t, \xi) \tag{1.13}$$

und

$$W_{12} = U_1 - U_2, \tag{1.14}$$

wenn U_1 und U_2 die Werte der Energie in den Zuständen 1 und 2 bezeichnen.

Durch Messung der Arbeit beim adiabatischen Übergang — entweder aus dem ersten Zustand in den zweiten, oder aus dem zweiten in den ersten — können wir die Energiedifferenz der beiden Zustände des Systems bestimmen. Wie die Erfahrung zeigt, ist ein adiabatischer Übergang zwischen zwei beliebigen Zuständen — wenn auch gelegentlich nur in einer Richtung — möglich. So kann man z. B. ein Gas langsam und adiabatisch so dilatieren, daß seine Temperatur sich dabei erniedrigt (wegen des umgekehrten adiabatischen Vorganges vgl. § 11), und zwar bis zu einem bestimmten Maße, das von der Größe der Dilatation abhängt. Umgekehrt ergibt

sich bei langsamer adiabatischer Kompression eine entsprechende Erwärmung. Ein adiabatischer Übergang, bei dem bei gleicher Dilatation eine größere Temperaturerniedrigung entsteht, ist unmöglich; bei schneller adiabatischer Kompression kann sich allerdings, wenn Reibungskräfte eine Rolle spielen, eine größere Erwärmung ergeben (und zwar eine beliebige große) als bei langsamer Kompression. Die Möglichkeit eines adiabatischen Überganges zwischen zwei Zuständen in einer Richtung hängt davon ab, daß wir uns hier *nicht* nur auf umkehrbare Prozesse beschränken (§ 8). Auf diese Weise können wir die Energiedifferenz zweier beliebiger Zustände des Systems bestimmen.

Die Größe der Energie ergibt sich durch Integration des Ausdruckes (1.13) und ist daher nur bis auf eine additive Konstante (die Integrationskonstante) bestimmt:

$$U = -\int dW + \text{const} \tag{1.15}$$

Diese Konstante kann beliebig gewählt werden[1]).

Die auf diesem Wege bestimmte Energie des Systems ist gleich der mechanischen Energie — der kinetischen und potentiellen — sämtlicher Moleküle, Atome und anderen Teilchen, aus denen unser System besteht. Wenn außerdem zu unserem System noch ein elektromagnetisches Feld gehört, dann umfaßt die oben bestimmte Energie auch die Energie dieses Feldes.

Wir können von dieser Energie des Systems einen Teil der kinetischen und potentiellen Energie, U_{kin} und U_{pot}, abtrennen, der von der Geschwindigkeit und Lage des gesamten Systems oder wenigstens seiner makroskopischen Teile abhängt. Die restliche Energie wird dann (im einfachsten Falle, wenn z. B. elektrische und magnetische Felder nicht vorhanden sind) von der Temperatur, dem Volumen und der chemischen Zusammensetzung des Systems abhängen. Man bezeichnet sie üblicherweise als *innere Energie* des Systems und erhält durch Addition

$$U = U_{\text{kin}} + U_{\text{pot}} + U_{\text{inn}} \,. \tag{1.16}$$

Wenn das System sich im Gleichgewicht befindet und äußere Kräftefelder nicht vorhanden sind, dann ist die Gesamtenergie U gleichbedeutend mit der inneren Energie des Systems.

Wenn man die Energie der Wechselwirkung der Teile des Systems untereinander vernachlässigen kann, dann ist die Energie des Systems additiv zusammengesetzt, d. h. die Energie U des Systems ist gleich der Summe der Energien seiner Teile, so daß wir für ein System, das aus zwei Teilen A und B besteht,

$$U = U_A + U_B \tag{1.17}$$

erhalten.

Wenn wir die Energie der Wechselwirkung nicht vernachlässigen, dann ist eine solche Addition nicht möglich, es besteht also keine Additivität. Im Folgenden werden wir, wenn nichts Besonderes gesagt ist, die Energie der Wechselwirkung nicht berücksichtigen (dies ist zulässig, solange die Abmessungen der Teile des

[1]) Für die Fragen, die in unserem Buche behandelt werden, spielt die Festlegung eines bestimmten Wertes für diese Konstante keinerlei Rolle. Der physikalische Sinn und ein definierter Zahlenwert für diese Konstante ergeben sich aus dem Prinzip der Äquivalenz von Energie und Masse nach der Relativitätstheorie.

Systems groß sind im Verhältnis zur Reichweite der Molekularkräfte). Unter diesen Bedingungen ist auch die innere Energie additiv, so daß man für einen einheitlichen Körper schreiben kann

$$U_{\text{inn}} = m \cdot u(t, v), \tag{1.18}$$

worin u die spezifische innere Energie (d. h. die Energie für die Masseneinheit), m die Masse des Körpers und v sein spezifisches Volumen bedeuten.

§ 5. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie und seine Anwendung auf die Probleme der Thermodynamik im allgemeinen Fall

(1. Hauptsatz der Thermodynamik)

Die von einem System aufgenommene Wärmemenge

Wir betrachten nunmehr den allgemeinen Fall des adiabatisch nicht isolierten Systems. Um für diesen Fall die eben durchgeführten Überlegungen anwenden zu können, erstrecken wir die Betrachtung auf unser zu untersuchendes System A und die Körper in seiner Umgebung B, die alle zusammen von einer adiabatischen Wand umschlossen sein sollen. Das System A ist nicht adiabatisch isoliert von dem System B. Die gesamte äußere Arbeit des „großen" Systems $A + B$ wird von dem System A geleistet. Die Energie des großen Systems $A + B$ ist gleich $U + U'$, wobei U die Energie des Systems A, U' die des Systems B bezeichnet.

Die Arbeit des Systems A (da B keine Arbeit leistet) ist gleich der Arbeit des Systems $A + B$ und gleich dem Energieverlust des „großen" Systems

$$dW = -d(U + U') \tag{1.19}$$

Daraus ergibt sich

$$dU = -dW - dU' \tag{1.20}$$

Das bedeutet, daß die Energie des Systems A sich nicht nur zugunsten der geleisteten Arbeit dW ändert, sondern auch vermöge der Wechselwirkung mit den Körpern der Umgebung, die von keiner äußeren Arbeitsleistung begleitet ist. Dieses zweite Glied $-dU'$ (wir werden es mit dQ bezeichnen) heißt die *Wärmemenge, die von dem System A aufgenommen wurde.*

Wir können jetzt (1.19) in der Form schreiben

$$dQ = dW + dU(a, t, \xi), \tag{1.21}$$

oder ausführlicher

$$dQ = \sum A_i \, da_i + dU(a_i, t, \xi). \tag{1.22}$$

Dieses *ist die Grundgleichung, die den ersten Hauptsatz der Thermodynamik ausdrückt.*

Man muß dabei im Auge behalten, daß U' eine Funktion des Zustandes des Systems B ist und nicht des Systems A, so daß aus der Gleichung $dQ = -dU'$ nicht folgt, daß dQ ein vollständiges Differential von Zustandsfunktionen unseres Systems A ist.

Die von dem System aufgenommene Wärmemenge stellt kein vollständiges Differential der Zustandsfunktionen des Systems A dar, d. h. die Wärmemenge

hängt von dem Wege des Überganges *ab*. Für den Übergang aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 beträgt die aufgenommene Wärmemenge

$$Q_{12} = W_{12} + (U_2 - U_1) \tag{1.23}$$

Die Größe $U_2 - U_1$ hängt nicht von der Art des Überganges ab (sie entspricht dem Unterschied der Zustandsfunktionen), während W_{12} vom Wege abhängt (das System ist adiabatisch nicht isoliert). Aus diesem Grunde stellt dQ *kein vollständiges Differential* irgendeiner Zustandsfunktion dar; es ist nur eine unendlich kleine Größe, die einen unendlich kleinen Prozeß charakterisiert.

Für ein System, das einen Prozeß durchführt und sich dabei in einer adiabatischen Umhüllung befindet, ist, wie aus dem Vergleich von (1.14) und (1.23) hervorgeht, $dQ = 0$. Umgekehrt nennen wir jeden Prozeß, bei dem das System Wärme weder aufnimmt noch verliert, für den also $dQ = 0$ ist, einen adiabatischen Prozeß.

Wenn der gegebene Körper 1 von einer Reihe anderer Körper, 2, 3,... umgeben ist, so können wir die Wärmemenge dQ_1, die von dem Körper 1 aufgenommen wird, unterteilen nach: $dQ_1 = dQ_{12} + dQ_{13} + dQ_{14} + \ldots$ und von der Wärmemenge sprechen, die er von den Körpern 2, 3, 4,... erhalten hat. Diese Aufteilung läßt sich dadurch plausibel machen, daß uns z. B. dQ_{12} die Wärmemenge gibt, die von dem Körper 1 aufgenommen wird, wenn er den ursprünglichen Prozeß, d. h. einen Prozeß mit derselben Änderung seiner Parameter, durchführt, wobei von diesem Körper 1 sämtliche anderen, außer dem Körper 2, durch adiabatische Wände abgetrennt sind.

Betrachten wir nun den molekularphysikalischen Sinn der Größen, die in die allgemeine Gleichung (1,22) eingehen, die den ersten Hauptsatz ausdrückt.

Wir betrachten dazu ein System, das aus Korpuskeln besteht (Atomen, Ionen usw.); dabei nehmen wir an, wie wir es bisher stets gemacht haben, daß die Teilchenzahl des Systems unverändert bleibt. (Wenn sich jedoch die Zahl der Moleküle im System während des Prozesses ändern sollte, dann müßten wir noch ein Glied hinzufügen, das die Energieänderung infolge der Änderung der Teilchenzahl, d. h. der Masse des Körpers, ausdrückt.)

Vom molekularphysikalischen Standpunkt ist die Energie unseres Systems gleich der Summe der kinetischen und potentiellen Energie sämtlicher Teilchen, aus denen das System besteht. Auf dieses System wenden wir die Gesetze der Mechanik an. Wir benutzen dabei die Gleichungen in der HAMILTONschen Form.

Durch q_i, p_i bezeichnen wir die generalisierten Koordinaten und Impulse unseres Systems, durch a_k Funktionen der Koordinaten der umgebenden Körper, die wir vom System abgetrennt hatten und als äußere Parameter betrachten, schließlich durch q'_s, p'_s alle übrigen generalisierten Koordinaten und Impulse, die Lage und Impuls der Moleküle bestimmen, die unser System von Körpern umgeben.

Die HAMILTONfunktion unseres Systems (die gleich ist der Energie U unseres Systems) $H(q, p, a, p', q')$ wird nicht allein von q und p abhängen, sondern auch von a, q', p'. Die Bewegungsgleichung für unser System schreibt sich dann in der Form

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \tag{1.24}$$

Wir bemerken, daß in dem betrachteten Fall ein Integral der Energie ($H = \text{const}$) in diesen Gleichungen nicht auftritt, da die HAMILTONfunktion von der Zeit ab-

hängt (insofern, als a, q', p' von der Zeit abhängig sind). Wir gehen nun wie bei der Ableitung des Integrals für die Energie vor. Die erste Gruppe von Gleichungen multiplizieren wir mit $\dot{p}_i$ und die zweite mit $\dot{q}_i$, subtrahieren die eine von der anderen und summieren über alle i. Dann erhalten wir

$$\sum \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0 \tag{1.25}$$

Andererseits ist die Ableitung von H (d. h. der Energie U des Systems) nach der Zeit:

$$\frac{dU}{d\tau} = \frac{\partial H}{d\tau} = \sum \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum \frac{\partial H}{\partial a_k} \frac{da_k}{d\tau} + \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q_i'} \dot{q}_i' + \frac{\partial H}{\partial p_i'} \dot{p}_i' \right) \tag{1.26}$$

Unter Benutzung von (1.25) können wir dies in folgender Weise umschreiben:

$$dU = \Sigma \frac{\partial H}{\partial a_k} da_k + d\tau \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q_i'} \dot{q}_i' + \frac{\partial H}{\partial p_i'} \dot{p}_i' \right) \tag{1.27}$$

Um auf die makroskopische Gleichung (1.22) zu kommen, müssen wir die Gleichung (1.27) über einen ausreichend großen Zeitabschnitt mitteln. Dann erhalten wir

$$dU = \Sigma \overline{\frac{\partial H}{\partial a_k}} da_k + d\tau \overline{\sum \left(\frac{\partial H}{\partial q_i'} \dot{q}_i' + \frac{\partial H}{\partial p_i'} \dot{p}_i' \right)}, \tag{1.28}$$

wobei der Strich den Mittelwert bedeuten soll. Diese Gleichung vergleichen wir mit (1.22) in der Form

$$dU = -\sum_k A_k da_k + dQ \tag{1.29}$$

Wir sehen, daß der Arbeit $\sum A_k da_k$ das Glied $-\sum \overline{\frac{\partial H}{\partial a_k}} da_k$ entspricht, d. h. jene Änderung der Hamiltonfunktion, die unmittelbar durch ihre Abhängigkeit von den Parametern a_i bedingt ist. Der Wärmemenge dQ entspricht das Glied $\overline{d\tau \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q'} \dot{q}' + \frac{\partial H}{\partial p'} \dot{p}' \right)}$, welches die Änderung der Hamiltonfunktion angibt, die durch die Änderung der Koordinaten und Impulse der Moleküle der umgebenden Körper hervorgerufen wird, die nicht unmittelbar zu den äußeren Parametern gezählt werden.

Wie schon oben gesagt wurde (Seite 17), kann in den einfachsten Fällen die Energie des Systems in Form einer Summe von Einzelgliedern dargestellt werden (z. B. in Form einer Summe aus kinetischer, potentieller und innerer Energie). Es ist dabei zu beachten, daß eine Aufteilung der Energie in eine Summe von Gliedern, die verschiedenen Arten oder, wie man häufig sagt, Formen der Energie entsprechen (kinetischer, potentieller, innerer, elektrischer usw. Energie), allgemein nicht möglich ist und nur in bestimmten einfachen Fällen als Näherung einen Sinn hat. Im allgemeinen Fall kann eine solche Aufteilung der Energie oft zu falschen Lösungen führen, selbst bei anscheinend einfachen Fällen. Als Beispiel führen wir die Energie einer Mischung von Gasen an, die untereinander chemisch reagieren können (vgl. § 48): $U = \sum n_i U_i(T)$. Hier läßt sich ein bestimmtes Glied, das man chemische Energie nennen könnte, nicht abtrennen. Die Energie eines piezoelektrischen Kristalls (vgl. § 14) enthält Glieder, die sowohl von der Deformation wie von der elektrischen

Polarisation des Körpers abhängen. Man könnte diese Glieder mit gleichem Recht als potentielle oder elektrische Energieanteile bezeichnen. Es muß außerdem hervorgehoben werden, daß der häufg anzutreffende Begriff „Wärmeenergie" eines klaren physikalischen Sinnes entbehrt. Tatsächlich stellt die „Wärmemenge dQ, die ein Körper aufgenommen hat", kein vollständiges Differential irgendwelcher Zustandsfunktionen des Körpers dar, wie wir oben sahen. Deswegen geht es nicht an, den Begriff einer Wärmemenge Q einzuführen, die in dem Körper enthalten sein soll, diese also als eine bestimmte Funktion des Zustandes des Körpers anzusehen (das Integral von dQ hängt vom Wege der Integration ab) und dieser Größe die Bezeichnung Wärmeenergie zuzulegen.

Es läßt sich nun zeigen, daß man als „Wärmeenergie" jenen Teil der gesamten Energie des Körpers bezeichnen kann, der von der Temperatur abhängt. Gelegentlich ist allerdings eine eindeutige Abtrennung eines solchen Gliedes in der Energie des Körpers nicht möglich. Es ist leicht einzusehen, daß es Fälle gibt, in denen selbst die kinetische Energie des Körpers von der Temperatur abhängt. Beispielsweise ist für einen sich drehenden festen Körper mit großem Wärmeausdehnungskoeffizienten das Trägheitsmoment eine Funktion der Temperatur $I = I(t)$; dies bedeutet, daß auch die kinetische Energie $\frac{1}{2} I(t) \cdot \omega^2$ (ω = Winkelgeschwindigkeit) von der Temperatur abhängig ist.

§ 6. Das thermodynamische Gleichgewicht

Als Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes wird ein Zustand bezeichnet, in den im Laufe der Zeit das System früher oder später gelangt, wenn es sich unter bestimmten äußeren Bedingungen befindet, d. h. bei bestimmten konstanten Werten der äußeren Parameter und einer bestimmten konstanten Temperatur der umgebenden Körper. Diesen Grundbegriff wollen wir durch Beispiele erläutern.

Die äußeren Bedingungen, unter denen sich ein Gas befindet, werden durch die Lage der Gefäßwände (das Volumen V des Gefäßes) und seine Temperatur t bestimmt. Den Gasdruck muß man, wie wir sahen, als inneren Parameter behandeln. Im Laufe der Zeit gleicht sich in dem Gase, das sich in einem starren Gefäß befindet, die Dichte aus, und der Druck nimmt an allen Punkten einen bestimmten Wert an, der nur vom Volumen des Gefäßes und der Temperatur abhängt. Wenn unser System ein Gasgemisch ist, dessen Komponenten untereinander reagieren können, dann werden in dem Gefäß außerdem noch chemische Reaktionen vor sich gehen. Dabei wird sich die Konzentration der einzelnen chemischen Komponenten und ebenso der Druck ändern. Schließlich wird sich ein solcher Zustand einstellen, bei dem alle Prozesse abgelaufen sind und chemische Reaktionen nicht weiter vor sich gehen können (selbst nicht bei Anwesenheit der entsprechenden Katalysatoren). Dies ist der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes (in unserem speziellen Falle wird auch chemisches Gleichgewicht eintreten). Die Konzentration der Komponenten wird in diesem Zustande einen Wert annehmen, der von dem Volumen des Gefäßes und der Temperatur abhängt, und ebenso wird der Druck eine Funktion von Volumen V und Temperatur t sein.

Ein Dielektrikum, das in ein bestimmtes, konstantes äußeres elektrisches Feld E gebracht wird (E ist ein äußerer Parameter), erhält im Laufe der Zeit eine bestimmte

Polarisation P (die Polarisation ist ein innerer Parameter, der von Orientierung und Verschiebung der Moleküle abhängt). Sie ist gleich

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \cdot E, \tag{1.30}$$

wobei ε die „statische" Dielektrizitätskonstante bedeutet, die von Temperatur und Dichte des Körpers abhängt.

Die Betrachtung geeigneter Beispiele zeigt, daß wir folgenden allgemeinen wichtigen Satz über das thermodynamische Gleichgewicht formulieren können: *Im thermodynamischen Gleichgewicht sind sämtliche inneren Parameter des Systems Funktionen der äußeren Parameter und der Temperatur, bei der sich unser System befindet.*

Diese Formulierung bezieht sich auf Systeme, deren Temperatur im Gleichgewicht für alle Teile des Systems gleich ist. Einzelne Teile des Systems können nur dann im Gleichgewicht verschiedene Temperaturen haben, wenn innerhalb des Systems adiabatische Wände vorhanden sind, die diese Teile voneinander abtrennen.

Der angegebene Satz bezieht sich daher auf Systeme, innerhalb derer keine adiabatischen Wände vorhanden sind (solche Systeme nennen wir thermisch einheitlich).

Die Energie eines Systems ist eine Funktion der Koordinaten und Geschwindigkeiten seiner Moleküle und der äußeren Parameter. Die Energie kann daher als innerer Parameter des Systems angesehen werden. Im Gleichgewicht und bei Gültigkeit des oben formulierten Satzes ist die Energie eine Funktion der äußeren Parameter und der Temperatur. Bei der Lösung der Gleichung, die dieser Funktion entspricht, drücken wir die Temperatur durch die Energie und die inneren Parameter aus. Daher können wir den grundlegenden Satz über das thermodynamische Gleichgewicht auch in folgender Form ausdrücken:

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind sämtliche inneren Parameter des Systems Funktionen der äußeren Parameter und der Energie des Systems.[1])

Wie aus diesen Überlegungen hervorgeht, wird der Zustand eines Systems im Gleichgewicht nicht nur durch die äußeren Parameter bestimmt, sondern durch noch *eine zusätzliche Größe, als welche man speziell die Energie oder die Temperatur nehmen kann.*

In einer Beziehung erfordern die Formulierungen und Überlegungen dieses Paragraphen eine wesentliche Präzisierung. Wir sprachen vom Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes wie von einem Zustande, der sich im Laufe der Zeit nicht ändert, und rechneten damit, daß alle inneren Parameter in diesem Zustande konstant sind. Innere Parameter sind aber Funktionen der Koordinaten und Geschwindigkeiten der Moleküle. Vermöge der Wärmebewegung der Moleküle ändern sich nun selbst im thermodynamischen Gleichgewicht Koordinaten und Geschwindigkeiten der Moleküle mit der Zeit, und deswegen ändern sich auch beliebige innere Parameter. Konstant sind also nicht die Funktionen selbst, sondern nur ihre Mittelwerte über einen genügend langen Zeitabschnitt. Diese Mittelwerte stellen, streng genommen, „die Werte der inneren Parameter im thermodynamischen Gleichgewicht" dar. Auf diese Mittelwerte beziehen sich alle oben gemachten Aussagen.

Abweichungen von diesen Mittelwerten, die durch die Wärmebewegung hervorgerufen werden, bezeichnet man als Schwankungen. Eine Theorie der Erscheinungen,

---

[1]) In der statistischen Thermodynamik trägt der Satz, der diesem entspricht, eine besondere Bezeichnung, und zwar „Ergodenhypothese".

die mit diesen Schwankungserscheinungen im thermodynamischen Gleichgewicht verbunden sind, gibt die statistische Thermodynamik.

Es ist dazu zu bemerken, daß für viele Größen und speziell für Funktionen der Koordinaten und Geschwindigkeiten der Moleküle, die sich als Summe aus den einzelnen Funktionen der Koordinaten und Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle darstellen lassen (z. B. die kinetische Energie sämtlicher Moleküle des Systems), diese Schwankungen relativ klein sind, und die eben angegebene Präzisierung für viele Fälle außer acht gelassen werden kann.

§ 7. Die Temperatur

Die Temperatur ist eine der Grundgrößen, die eine wichtige Rolle nicht nur in der Thermodynamik, sondern allgemein in der Physik spielen. Wir haben diesen Begriff in den vorangegangenen Überlegungen bereits benutzt, obgleich wir bisher den Temperaturbegriff noch nicht genau definiert hatten. In der zweiten Formulierung des Satzes über das thermodynamische Gleichgewicht tritt der Begriff der Temperatur nicht in Erscheinung. Umgekehrt kann der Satz in dieser Form als Ausgangspunkt zur Definition der Temperatur als einer besonderen Größe, die ein System im Zustande des Gleichgewichtes charakterisiert, benutzt werden. Mit dieser Frage wollen wir uns nunmehr beschäftigen.

Die Existenz der Temperatur als einer physikalischen Größe mit den uns gewohnten Eigenschaften läßt sich aus einer Reihe von Überlegungen folgern, die experimentell begründet sind und die sich auf die Aufteilung der Energie des Systems auf seine Teile im Zustande des Gleichgewichtes beziehen. Erstens ist hier der oben angeführte Satz zu nennen, aus dem folgt, daß im thermodynamischen Gleichgewicht der Zustand eines Systems durch die äußeren Parameter und noch eine weitere Größe bestimmt wird; zweitens betrachten wir folgende Eigenschaft des thermodynamischen Gleichgewichtes: die Transitivität und Eindeutigkeit der Verteilung der Energie auf die Teile des Systems und die Tatsache, daß bei thermodynamischem Gleichgewicht die Einzelenergie der Teile des Systems mit Anwachsen der Gesamtenergie größer wird.

Unter Transitivität des Gleichgewichtes verstehen wir folgendes: Nehmen wir ein System, das aus drei Teilen (1, 2 und 3) besteht, die sich in irgendwelchen Zuständen befinden. Wir nehmen nun an, daß das Teilsystem aus den Teilen 1 und 2, sowie das Teilsystem aus den Teilen 2 und 3, jedes für sich, sich im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes befinde. Dann können wir beweisen, daß das Teilsystem aus den Teilen 3 und 1 *sich ebenfalls im Zustande des thermodynamischen Gleichgewichtes befindet.* Dazu wird angenommen, daß zwischen je zwei Teilen in jedem dieser Fälle keine adiabatische Wand existiert (d. h. der Wärmeübergang ungestört stattfinden kann).

Wir schreiben dazu die allgemeinen Eigenschaften des Gleichgewichtszustandes für das System hin, das aus den Teilen 1 und 2 besteht. Äußere Parameter, die den Zustand der Teile des Systems 1 und 2 bestimmen, bezeichnen wir mit a_{1i} und a_{2i}. Wir verstehen darunter in diesem Falle jene äußeren Parameter, die den Zustand irgendeines Teilsystems charakterisieren, von denen (ebenso wie von der Energie) alle inneren Parameter dieses Teilsystems abhängen. Zur Abkürzung schreiben wir für jedes Teilsystem einen äußeren Parameter: für den ersten Teil a_1, für den zweiten

a_2, usw. Wie üblich nehmen wir an (vgl. § 4), daß die Energie des Systems additiv aus den Teilenergien zusammengesetzt werden kann.

Die Energie jedes Teilsystems ist ein innerer Parameter des Gesamtsystems. Deshalb sind die Energien der Teilsysteme U_1 und U_2 Funktionen der äußeren Parameter, die das ganze System betreffen, und die Gesamtenergie ist $U = U_1 + U_2$, d. h.

$$U_1 = f_1(a_1, a_2, U) \qquad U_2 = f_2(a_1, a_2, U). \tag{1.31}$$

Durch Auflösung dieser Gleichungen nach U erhalten wir die Gleichung

$$F_1(a_1, a_2, U_1) = F_2(a_1, a_2, U_2) = U. \tag{1.32}$$

Man überzeugt sich leicht, daß man eine solche Funktion $\Phi(a_1, a_2, U)$ der drei Variablen a_1, a_2, U finden kann, daß

$$\Phi\left\{ a_1, a_2, F_1(a_1, a_2, U_1) \right\} = \Phi_1(a_1, U_1) \tag{1.33}$$

also nicht von a_2 abhängt, und

$$\Phi\left\{ a_1, a_2, F_2(a_1, a_2, U_2) \right\} = \Phi_2(a_2, U_2) \tag{1.34}$$

also nicht von a_1 abhängt. (Die Konstruktion der Funktion Φ führt auf die Lösung eines Systems von zwei partiellen Differentialgleichungen). Die Gleichung (1.32) läßt sich daher in folgende umwandeln

$$\Phi_1(a_1, U_1) = \Phi_2(a_2, U_2) \tag{1.35}$$

Hieraus folgt, daß für die Systeme aus den Teilen 1 und 2 Funktionen $\Phi_1(a_1, U_1)$, $\Phi_2(a_2, U_2)$ existieren, die nur von Größen abhängen, die dieses Teilsystem betreffen, und die im Gleichgewicht einander gleich sind.

Wir zeigen nunmehr, unter Benutzung der Eigenschaft der Transitivität des Gleichgewichtes, daß jede dieser Funktionen nur durch ihr spezielles System bestimmt ist und daß sie stets in gleicher Form erhalten wird, unabhängig davon, zu welchem Gesamtsystem das betrachtete Teilsystem gehört. Wir betrachten dazu ein System, das wieder aus den Teilen 1, 2 und 3 besteht. Um daraus ein System mit den Teilen 1 und 2 abzutrennen, das sich im Gleichgewicht befindet, muß die Bedingung (1.35) erfüllt sein. Analog dazu müssen, damit sich das System aus den zwei Teilen 2 und 3 im Gleichgewicht befindet, Bedingungen der Form

$$\Psi_2(a_2, U_2) = \Psi_3(a_3, U_3) \tag{1.36}$$

erfüllt sein und schließlich für das Gleichgewicht des Systems der Teile 1 und 3 Bedingungen der Form

$$X_3(a_3, U_3) = X_1(a_1, U_1). \tag{1.37}$$

Aus der Eigenschaft der Transitivität des Gleichgewichtes folgt aus der Existenz des Gleichgewichtes im Teilsystem aus den Teilen 1 und 2 und im Teilsystem aus den Teilen 2 und 3, daß bei denselben Energien der Teile und bei denselben äußeren Parametern das System aus den Teilen 3 und 1 sich ebenfalls im Gleichgewicht befindet. Hieraus folgt, daß die Bedingung für das Gleichgewicht des Teilsystems

1 und 3, also die Gleichung (1.37), aus den Gleichgewichtsbedingungen der Systeme $1 + 2$ und $2 + 3$ folgt, d. h. den Gleichungen (1.35) und (1.36). Das bedeutet, daß aus den zwei Gleichungen mit sechs Variablen (1.35) und (1.36) a_2 und U_2 eliminiert werden können und sich eine Gleichung der Form (1.37) ergibt. Wenn man also (1.36) nach U_2 auflöst und die so erhaltene Funktion $U_2 = U_2(a_2, a_3, U_3)$ in (1.35) einsetzt, dann soll die erhaltene Funktion $\Phi_2\{a_2, U_2(a_2, a_3, U_3)\}$ nicht mehr von a_2 abhängen, so daß die Ableitung dieses Ausdrucks nach a_2 verschwindet, d. h.

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial a_2} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial U_2}\frac{\partial U_2}{\partial a_2} = 0, \tag{1.38}$$

wenn $\frac{\partial U_2}{\partial a_2}$ aus (1.36) erhalten wird:

$$\frac{\partial U_2}{\partial a_2} = -\frac{\frac{\partial \Psi_2}{\partial a_2}}{\frac{\partial \Psi_2}{\partial U_2}}. \tag{1.39}$$

Aus (1.38) und (1.39) finden wir

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial a_2} \cdot \frac{\partial \Psi_2}{\partial U_2} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial U_2}\frac{\partial \Psi_2}{\partial a_2} = 0. \tag{1.40}$$

Den links stehenden Ausdruck können wir in Form einer Funktionaldeterminante schreiben

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \Phi_2}{\partial a_2} & \frac{\partial \Psi_2}{\partial a_2} \\ \frac{\partial \Phi_2}{\partial U_2} & \frac{\partial \Psi_2}{\partial U_2} \end{vmatrix}$$

aus deren Verschwinden, wie bekannt[1]), folgt, daß jede der Funktionen Φ_2 und Ψ_2 eine Funktion der anderen ist, also

$$\Phi_2 = f(\Psi_2). \tag{1.41}$$

Daraus ergibt sich sofort, daß die Gleichung (1.36) in der Form

$$\Phi_2(a_2, U_2) = \Phi_3(a_3, U_3) \tag{1.42}$$

geschrieben werden kann, wo $\Phi_3 = f(\Psi_3)$, und daß (1.37) die Form

$$\Phi_3(a_3, U_3) = \Phi_1(a_1, U_1) \tag{1.43}$$

haben muß.

Das Ergebnis ist also, *daß für jedes System Funktionen seiner äußeren Parameter und seiner Energie existieren, die für alle Systeme, die sich untereinander im Gleichgewicht befinden, bei ihrer Vereinigung ein und denselben Wert besitzen.*

---

[1]) Vgl. z. B. В. И. Смирнов, Курс высшей математики; Deutsche Ausgabe: W. I. SMIRNOW. Lehrgang der höheren Mathematik, Band 3, Teil I, Berlin 1953, Kapitel I, § 2—18.

Es ist klar, daß die Gleichungen (1.35), (1.42) und (1.43), die die Energien der Teile des Systems im Gleichgewicht zueinander in Beziehung setzen, erhalten bleiben, wenn an Stelle der Funktionen $\Phi_1 (a_1, U_1), \Phi_2 (a_2, U_2)$ usw. andere Funktionen

$$\varphi_1(a_1, U_1) = \Omega\{ \Phi_1(a_1, U_1) \} \qquad (1.44)$$

$$\varphi_2(a_2, U_2) = \Omega\{ \Phi_1(a_2, U_2) \} \textit{ usf.}$$

eingeführt werden, wobei Ω eine frei wählbare Funktion ist. Die Art dieser Funktionen ist also nicht eindeutig bestimmt, sondern nur bis auf eine allen gemeinsame, willkürliche Funktion.

Diese Funktionen der äußeren Parameter und der Energie nennen wir die Temperaturen der Systeme 1, 2 und 3. Wenn wir die *Temperaturen* der Systeme 1, 2... mit $t_1, t_2, \ldots$ bezeichnen, also setzen

$$\Phi_1(a_1, U_1) = t_1; \quad \Phi_2(a_2, U_2) = t_2 \ldots\ldots \qquad (1.45)$$

dann können wir sagen, daß die Bedingungen (1.35) und (1.42) Gleichheit der Temperaturen der Teilsysteme fordern.

Entsprechend dem oben Gesagten ist die Temperatur nicht eindeutig bestimmt. An Stelle einer Temperatur t kann man eine andere Temperatur t' setzen, wobei $t' = \Omega (t)$, und Ω eine willkürliche Funktion ist. Man kann daher von Temperaturen in verschiedenen Skalen sprechen. Die gegebene Definition der Temperatur erlaubt daher nur, die Gleichheit von Temperaturen festzustellen, aber nicht den Temperaturen einen physikalischen Sinn zuzuschreiben in der Art einer Aussage, daß diese Temperatur größer, jene kleiner sei. (Bei der Transformation $t' = \Omega (t)$ ist die Funktion $\Omega (t)$ vorläufig vollkommen unbestimmt, sie kann sogar nicht-monoton sein).

Um dem Begriff der größeren und kleineren Temperatur einen bestimmten physikalischen Sinn zuzuschreiben und außerdem die Eigenschaften, die üblicherweise diesem Begriff zugeordnet werden, muß die Temperaturdefinition noch auf folgende Weise ergänzt werden:

Die Temperatur eines Körpers wird erhöht bei Anwachsen seiner Energie bei konstanten äußeren Parametern. Dies ist der Behauptung gleichwertig, daß bei konstanten äußeren Parametern die Temperatur des Körpers durch Aufnahme von Wärme wächst.

Diese Präzisierung der Temperaturdefinition ist deswegen möglich, weil sich aus den Experimenten folgende weitere Eigenschaft des Gleichgewichtszustandes physikalischer Systeme ergibt:

Im Gleichgewicht ist nur eine vollständig bestimmte, eindeutige Verteilung der Energie eines Systems auf seine Teile möglich. Bei Anwachsen der Gesamtenergie des Systems (ohne Änderung der äußeren Parameter des Systems) wächst auch die Energie der Teile des Systems.

Aus der Eindeutigkeit der Verteilung der Energie folgt, daß eine Gleichung des Typs $\Phi_1 (a_1, U_1) = \Phi_2 (a_2, U_2)$ einen bestimmten Wert für U_1 ergibt, der einem vorgegebenen U_2 (und vorgegebenen a_1 und a_2) entspricht, d.h., es gibt eine Lösung U_1 der Gleichung $\Phi_1 (a_1, U_1) = c$. Daraus folgt, daß die Funktion $\Phi_1 (a_1, U_1)$ monoton von U_1 abhängt. Dasselbe Ergebnis ergibt sich für $\Phi (a, U)$ für beliebige Systeme. (Genauer müßte man sagen, daß die Beziehungen (1.35), (1.42), 1.43) usw. in Form von Gleichungen dargestellt werden können, die bezüglich der Funktionen U_1, U_2, U_3 usw.

monoton sind, da, wenn auf den rechten und linken Seiten dieser Gleichungen irgendwelche nicht-monotonen Funktionen (z. B. sin) stehen, diese Gleichungen nicht verletzt würden.)

Auf dieselbe Weise folgt aus dem gleichsinnigen Anwachsen der Energie der Teile des Systems, daß alle Funktionen Φ_1, Φ_2, Φ_3 usw. entweder monoton wachsend oder sämtlich monoton fallend in U_1, U_2, usw. sind. Folglich können wir durch eine einfache Umformung erreichen, daß sie sämtlich anwachsen. Wir können also auf diese Weise stets Temperaturfunktionen $t = \Phi\,(a, E)$ so auswählen, daß t mit Anwachsen von U anwächst. Wenn wir so die Temperaturskala einschränken, können wir behaupten, daß die Ableitung $\frac{\partial U}{\partial t}$ für sämtliche Körper positiv sein muß. Anders können wir dies ausdrücken, indem wir die Gleichung $t = \Phi\,(a, U)$ nach $U = U\,(a, t)$ auflösen und dann die Behauptung aufstellen, daß für einen beliebigen Körper die Ableitung $\frac{\partial U}{\partial t}$, die die spezifische Wärme des Körpers gibt (§ 9), positiv ist, d. h., bei Erhöhung der Temperatur des Körpers seine Energie anwächst.

Selbst jetzt noch bleibt die Auswahl der Temperaturskala willkürlich, nur sind bei einem Übergang von einer Temperaturskala (t) in eine andere (t') nach der Formel $t' = \Omega\,(t)$ nur monoton wachsende Funktionen $\Omega\,(t)$ zulässig.

Die dargelegte Definition der Temperatur befindet sich in Übereinstimmung mit der Anwendung des Thermometers bei der Messung der Temperatur. Als Thermometer kann ein beliebiger Körper dienen, der dann als Teil des Systems fungiert, dessen Temperatur bestimmt werden soll; das Thermometer steht dann im Temperaturaustausch mit diesem System. Die äußeren Parameter, die den Zustand des Thermometers bestimmen, sind festgelegt. Gemessen wird die Größe irgendeines inneren Parameters, der sich auf das Thermometer bezieht, wobei sich das ganze System, dessen Temperatur bestimmt werden soll, im Gleichgewicht befindet und unter System das Thermometer und das umgebende Mittel zu verstehen sind. Dieser innere Parameter ist wegen der allgemeinen Eigenschaften des Gleichgewichtes (Seite 22) eine Funktion der Energie des Thermometers (und seiner äußeren Parameter, welche fixiert sind und deren Größe die Graduierung des Thermometers bedingt). Jedem gemessenen Werte des inneren Parameters entspricht also eine bestimmte Energie und also auch, nach (1.45), eine bestimmte Temperatur des gesamten Systems. Jedes Thermometer hat natürlich seine Temperaturskala. Als Beispiel kann das Gasthermometer konstanten Volumens dienen, für das der äußere Parameter — das Volumen — festgelegt ist, und bei dem als innerer Parameter, der bestimmt wird, der Gasdruck verwendet wird. Das beschriebene Prinzip des Thermometers bezieht sich, strenggenommen, nur auf Thermometer (Quecksilber-, Gasthermometer, optisches Pyrometer, Temperaturmessung aus magnetischen Eigenschaften), bei denen reversible Prozesse benutzt werden. Andere Geräte zur Temperaturmessung, wie das Thermoelement und die Messung der Temperatur aus dem elektrischen Widerstand eines Leiters, gehen auf wesentlich schwierigere Grundsätze zurück.

Es sind nun noch zwei Bemerkungen über die Grenzen der Anwendbarkeit des Temperaturbegriffes zu machen, die sich aus seiner Definition ergeben.

Bei den Überlegungen, die wir bei der Einführung des Temperaturbegriffes benutzten, haben wir als selbstverständlich angenommen, daß die Energie eines

Systems die Summe der Energie seiner Teile ist. Daher können wir von einer definierten Temperatur der Teile des Systems nur dann sprechen, wenn sich die Energie dieser Teile additiv zusammensetzt.

Die gesamte Überlegung, die zur Einführung der Temperatur führte, bezog sich auf das thermodynamische Gleichgewicht. Deshalb ist die Temperatur (mit Hilfe der Gleichungen (1.35, 1.42, 1.43) nur dann für das System oder seine Teile definiert, wenn das System selbst sich im Gleichgewicht befindet. Für ein System, das sich in einem Zustande in der Nähe des Gleichgewichtes befindet, kann der Temperaturbegriff nur als Näherung angewendet werden. Für Systeme in Zuständen, die sich wesentlich von dem des Gleichgewichts unterscheiden, verliert die Temperatur überhaupt ihren Sinn. Als Beispiel führen wir ein verdünntes Gas an, durch das eine elektrische Entladung geht. Die Abweichungen vom Gleichgewichtszustande können bei großem Strom sehr groß werden. Daher läßt sich für das Gas keine bestimmte Temperatur angeben, sondern es muß als besonderer neuer Begriff die Elektronentemperatur eingeführt werden, der im Zusammenhang mit der Wärmebewegung der Elektronen und ihrer Energie steht, und der Begriff einer Ionentemperatur, der entsprechend mit der Energie der Ionen zusammenhängt.

§ 8. Quasistatische (reversible) Prozesse

Bei Änderung der äußeren Bedingungen wird sich der Zustand eines Systems ändern. Wenn sich die äußeren Bedingungen nur langsam ändern, läßt sich in jedem Momente eines solchen Prozesses, solange die Änderung der äußeren Parameter und der Temperatur der Körper, die das System umgeben, nur äußerst langsam vor sich geht, in dem System thermodynamisches Gleichgewicht feststellen; ein System, das seinen Zustand ändert, wird infolgedessen aus einem Gleichgewichtszustand in einen anderen übergehen, der ebenfalls ein Gleichgewichtszustand ist, so daß wir den Gesamtprozeß als eine Kette von aufeinanderfolgenden Gleichgewichtszuständen beschreiben können.

Unendlich langsame Prozesse, die aus einer Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen bestehen (genauer gesagt aus Zuständen, die dem Gleichgewicht unendlich nahe sind), heißen *quasistatische Prozesse.*

Quasistatische Prozesse sind durch die Eigenschaft der Umkehrbarkeit ausgezeichnet. Ein quasistatischer Prozeß ist stets auch ein umkehrbarer Prozeß. Als umkehrbar betrachten wir einen Prozeß, der auch in umgekehrter Richtung verlaufen kann, so daß das System dieselben Zustände wie bei dem ursprünglichen Prozeß durchläuft, aber in umgekehrter Reihenfolge. Da in jedem Moment des quasistatischen Prozesses der Zustand des Systems ein Gleichgewichtszustand ist, wird der Zustand vollständig durch die äußeren Parameter und die Temperatur bestimmt. Bei quasistatischen Änderungen der äußeren Parameter und der Temperatur in umgekehrter Reihenfolge durchläuft also das System dieselben Zustände, aber in umgekehrter Reihenfolge, wie bei dem ursprünglichen Prozeß. Umgekehrt sind umkehrbare Prozesse stets quasistatisch. Übrigens liegen die Verhältnisse für idealisierte Vorgänge nicht immer so, z. B. sind in der Mechanik der konservativen Kräfte (bei Vernachlässigung der Reibung) auch schnelle Vorgänge umkehrbar.

Die Ausdrücke „quasistatisch" und „umkehrbar" werden wir synonym anwenden, da wir derartige idealisierte Prozesse, wie den eben angeführten, nicht betrachten wollen.

Die Arbeit wird bei einem quasistatischen Prozeß durch den Ausdruck

$$\sum A_i da_i \tag{1.46}$$

gegeben, der dieselbe Form wie bei einem beliebigen anderen Prozeß besitzt. Im Falle des quasistatischen Prozesses sind allerdings die generalisierten äußeren Kräfte A_i Funktionen der äußeren Parameter und der Temperatur

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \ldots\ldots t), \tag{1.47}$$

da der quasistatische Prozeß durch eine Reihe von Gleichgewichtszuständen verläuft und folglich in jedem Moment des Prozesses sämtliche inneren Parameter Funktionen der Werte a_i und t in dem entsprechenden Moment sind.

In dem häufig vorkommenden Fall der Ausdehnung eines Gases oder einer Flüssigkeit hat der Ausdruck für die Ausdehnungsarbeit im quasistatischen Fall die Form

$$p\,dV, \tag{1.48}$$

wobei p durch V und t nach der Zustandsgleichung ausgedrückt wird. Beim quasistatischen Prozeß können also die generalisierten äußeren Kräfte als Funktionen der a_i und der Energie U des Systems ausgedrückt werden.

§ 9. Die spezifische Wärme

Eine der wichtigsten Größen, die mit der Energie des Systems zusammenhängen, ist die spezifische Wärme. Als spezifische Wärme eines Systems wird das Verhältnis der Wärmemenge, die der Körper aufnimmt, zu der dabei auftretenden Temperaturerhöhung des Systems bezeichnet. Wenn außerdem noch die Bedingungen vorgegeben sind, unter denen der Prozeß der Erwärmung (z. B. bei konstanten Volumen) vor sich geht, ist die spezifische Wärme als Funktion des Zustandes des Körpers vollständig bestimmt.

Wir wollen dies nun näher erläutern und die Formeln ableiten, die die spezifische Wärme mit der Energie in den einfachsten Fällen verbinden. Wir werden dazu die spezifische Wärme für den quasistatischen Prozeß der Erwärmung eines Körpers betrachten, so daß die spezifische Wärme als Größe auftritt, die sich auf den Körper im Zustande des thermodynamischen Gleichgewichts bezieht.

Der Zustand des Systems sei durch das Volumen V und die Temperatur t bestimmt. Die Energie des Systems im Zustand des Gleichgewichts $U = U(V, t)$ ist dann eine Funktion von V und t. Die von dem Körper bei einem quasistatischen Prozeß aufgenommene Wärmemenge ist

$$\begin{aligned} dQ = dU + p\,dV &= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V dt + \left(\frac{\partial U}{dV}\right)_t dV + p\,dV \\ &= \left(\frac{\partial U}{dt}\right)_V dt + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p\right] dV; \end{aligned} \tag{1.49}$$

dabei bezeichnet $\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V$ die Differentiation von U nach t bei konstantem V, entsprechendes gilt für den Ausdruck $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t$.

Die spezifische Wärme C ist, definitionsgemäß, das Verhältnis der Wärmemenge zur Temperaturänderung im gegebenen Prozeß

$$C = \frac{dQ}{dt} \tag{1.50}$$

Wenn wir das Volumen als konstant ansehen, erhalten wir die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_v. Sie ist gleich $\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V$, da für $dV = 0$ sich aus (1.49) und (1.50) ergibt:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V dt, \qquad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V. \tag{1.51}$$

Wenn der Erwärmungsvorgang bei konstantem Druck verläuft, erhalten wir die spezifische Wärme bei konstantem Druck C_p. Sie ist

$$C_p = \frac{dQ}{dt} = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \tag{1.52}$$

so daß

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \tag{1.53}$$

Die Größe $\left[\left(\frac{U\partial}{V\partial_t}\right) + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ bedeutet die Wärmemenge, die der Arbeit $\left(p\frac{\partial V}{\partial t}\right)$ und der Energieänderung $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p\right]$, die bei der Volumenänderung auftritt, entspricht.

Die so bestimmte spezifische Wärme wird in Einheiten der Arbeit (in denen wir auch Wärmemengen ausdrücken) je Grad der Temperatur in der gewählten Skala gemessen. Die Größe der spezifischen Wärme hängt also von der Temperaturskala ab. Da die innere Energie des Körpers seiner Masse proportional ist, können wir eine spezifische Wärme einführen, die sich auf die Einheit der Masse des Körpers bezieht. Die spezifische Wärme eines Körpers C_v (und C_p) ist stets eine positive Größe. Dies ergibt sich daraus, daß wir, entsprechend der Definition des Temperaturbegriffes, rechnen, daß die Temperatur steigt, wenn der Körper Wärme aufnimmt (vgl. § 7).

Für das ideale Gas gilt die Zustandsgleichung $pV = Rt$ ($R =$ Gaskonstante für die gegebene Gasmenge), und aus dem Gesetz von JOULE ergibt sich (vgl. § 12), daß die Energie nicht vom Volumen abhängt, d. h. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t = 0$. Dann erhalten wir für ein solches Gas, da $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = \frac{R}{p}$ (nach der Zustandsgleichung),

$$C_p = C_v + R \tag{1.54}$$

Dies ist die Formel von ROBERT MAYER.

Die spezifische Wärme wird üblicherweise in Kalorien pro Grad Celsius ausgedrückt; das bedeutet, daß eine spezielle Einheit der spezifischen Wärme, und zwar die spezifische Wärme des Wassers bei 17°C, zugrunde gelegt wird und die spezifische Wärme sich auf diese Größe bezieht. Die Versuche, die üblicherweise zur Be-

stimmung „des mechanischen Wärmeäquivalentes" ausgeführt werden, geben den Wert für die spezifische Wärme des Wassers in Einheiten der Arbeit pro Grad. „Mechanisches Wärmeäquivalent" ist also die spezifische Wärme des Wassers (bei Normaltemperatur) in Einheiten der Arbeit.

Aufgaben

1. Es ist der Ausdruck für den ersten Hauptsatz für die Volumeneinheit eines nichtleitenden Dielektrikums anzuschreiben, das sich in einem äußeren konstanten homogenen elektrischen Felde (z. B. zwischen den Platten eines Kondensators) befindet. Der Einfachheit halber ist dabei anzunehmen, daß die Vektoren $\mathfrak{E}, \mathfrak{D}$ in jedem Punkt parallel sind und das spezifische Volumen konstant.

Lösung: Die elementare elektrische Arbeit für die Volumeneinheit des Dielektrikums ist gleich $-\frac{1}{4\pi}\mathfrak{E}\,d\mathfrak{D}$. Unter Vernachlässigung, wie vorausgesetzt, der Arbeit für die Dilatation (Kompression) $p\,dV$ schreiben wir den ersten Hauptsatz in der Form:

$$dQ = dU_{\text{ges}} - \frac{1}{4\pi}\mathfrak{E}\,d\mathfrak{D},$$

wobei dQ die elementare zugeführte Wärmemenge bedeutet, dU_{ges} die Energiedichte des Systems (unter Einschluß der Energie des elektrischen Feldes). Wir führen nun die elektrische Polarisation $\mathfrak{P}$ nach der Formel $\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P}$ ein und können aus U_{ges} die Energie des elektrischen Feldes im Vakuum $\frac{1}{8\pi}\mathfrak{E}^2$ abtrennen, indem wir $U_{\text{ges}} = U + \frac{1}{8\pi}\mathfrak{E}^2$ setzen. Dann erhalten wir

$$dQ = dU - \mathfrak{E}\,d\mathfrak{P}.$$

2. Es ist zu zeigen, daß die spezifische Wärme einer in der Höhe unbegrenzten Säule eines idealen Gases, die sich in einem einheitlichen Felde der Schwerkraft befindet, gleich der spezifischen Wärme bei konstantem Druck C_p ist. Bei der Lösung der Aufgabe ist von der Tatsache Gebrauch zu machen, daß die Dichte durch die Barometerformel bestimmt ist:

$$\varrho = \varrho_0 \cdot e^{-\frac{Mgz}{RT}},$$

wobei M das Molekulargewicht, R die molare Gaskonstante ist.

Lösung: Die Energie der Säule ist gleich der Summe aus innerer und potentieller Energie:

$$U = U_{\text{inn}}(T) + \frac{mg\int\limits_0^\infty z e^{-\frac{Mgz}{RT}}\,dz}{\int\limits_0^\infty e^{-\frac{Mgz}{RT}}\,dz} = U_{\text{inn}}(T) + \frac{m}{M}RT,$$

wobei m die Masse der Gassäule ist. Daraus erhalten wir

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_v + \frac{m}{M}R = C_p.$$

§ 10. Der Druck als äußerer Parameter. Die Enthalpie

Häufig ist es bequemer, an Stelle der Variablen, die den Zustand eines Systems (eines Gases, einer Flüssigkeit) bestimmen, nicht das Volumen V und die Temperatur t zu benutzen, sondern den Druck p und die Temperatur t. Den Ausdruck für den ersten Hauptsatz kann man leicht für diese Variablen umformen. Dazu addieren wir Vdp auf der rechten Seite der Gleichung $dQ = dU + pdV$ und ziehen es wieder ab. Dann erhalten wir

$$d(U + pV) - Vdp = dQ \tag{1.55}$$

Als neue Zustandsfunktion an Stelle der Energie führen wir die *Enthalpie* H ein (sie wird auch Wärmefunktion oder Wärmeinhalt genannt), sie ist gleich

$$H = U + pV \tag{1.56}$$

Diese Funktion ersetzt bei Benutzung des Systems der Parameter p, t die Energie. Die Gleichung (1,55) schreibt sich dann

$$dQ = dH - Vdp \tag{1.57}$$

Der Sinn der Enthalpie ergibt sich leicht aus folgender Überlegung:

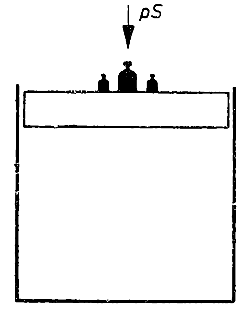


Abb. 1

Es sei ein Zylinder mit einem Gas gegeben (Abb. 1). Auf die Einheit des Querschnitts des Kolbens in dem Zylinder wirkt die Kraft p (der äußere Druck). Wir sehen p als äußeren Parameter an und betrachten die Ausdehnung des Systems, das aus unserem Körper (Gas) und dem Kolben mit dem Gewicht besteht. Die Energie U^* dieses Systems ist gleich der Summe aus der Energie U des Körpers plus der potentiellen Energie des Kolbens mit dem Gewicht, die gleich ist

$$\Pi = phS = pV$$

so daß

$$U^* = U + \Pi = U + pV = H \tag{1.58}$$

Die Enthalpie H ist also gleich der Energie des dilatierten Systems. Die von dem dilatierten System geleistete Arbeit ist $-Vdp$. Tatsächlich ist die von außen geleistete Arbeit gleich der Arbeit bei Hebung des Gewichts $S.dp$ auf die Höhe h:

$$Vdp = dp \,.\, S \cdot h \tag{1.59}$$

So ist also die Gleichung (1.57) der Ausdruck für den ersten Hauptsatz für das dilatierte System, wobei $a = p, A = -V$. Die spezifische Wärme bei konstantem Druck ergibt sich einfach aus der Enthalpie

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p dt + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t - V\right] dp, \tag{1.60}$$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p,$$

woraus folgt, daß

$$C_p \neq \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p. \tag{1.61}$$

Die Resultate dieses Paragraphen zeigen, daß ein und dieselbe Größe (z. B. der Druck) je nach der Stellung der Aufgabe und je nachdem, was zu dem „betrachteten System" und zu den „äußeren Körpern" gehört, einmal als innerer, einmal als äußerer Parameter betrachtet werden kann[1]).

§ 11. Reversible adiabatische Dilatation und Kompression eines Körpers

Die Gleichung für die umkehrbare (quasistatische) adiabatische Dilatation oder Kompression eines Körpers erhalten wir, wenn wir den Ausdruck für dQ gleich Null setzen. Wenn wir als Variable V und t nehmen, dann erhalten wir, entsprechend (1.49),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V dt + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p\right] dV = 0. \tag{1.62}$$

Unter Berücksichtigung von (1.51) und (1.52) führen wir die spezifischen Wärmen ein und erhalten

$$C_v dt + \frac{C_p - C_v}{\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p} dV = 0. \tag{1.63}$$

Wenn wir $\frac{C_p}{C_v} = \varkappa$ setzen, erhalten wir

$$dt + \frac{\varkappa - 1}{\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p} dV = 0. \tag{1.64}$$

Diese Gleichung gilt für beliebige Körper: Gase, Flüssigkeiten und feste Körper.

Betrachten wir nunmehr den Fall des idealen Gases. Wir haben dann:

1. $pV = Rt$ (t = Temperatur in der Skala des Gasthermometers).

2. Die Energie hängt vom Volumen nicht ab, sondern nur von der Temperatur, $U = U(t)$, so daß auch $C_v = \frac{\partial U}{\partial t} = C_v(t)$ nur eine Funktion der Temperatur ist.

Unter Benutzung der Formel von Mayer: $C_p - C_v = R$, erhalten wir außerdem die Differentialgleichung

$$\frac{dt}{t} + \frac{\varkappa - 1}{V} dV = 0 \tag{1.65}$$

Zu ihrer Integration müssen wir die Abhängigkeit von $\varkappa$ von t, ($\varkappa = \varkappa(t)$ ist nur eine Funktion der Temperatur t) kennen. Für einatomige Gase ist $\varkappa = 1{,}66$ und hängt

[1]) Es muß bemerkt werden, daß es nicht immer möglich ist, den Druck als äußeren Parameter festzulegen, der zusammen mit der Temperatur den Zustand des Systems beschreibt. In Wirklichkeit ist der Übergang von der Variablen V zu der Variablen p (nach einem bekannten Theorem über umkehrbare Funktionen) nur möglich, wenn $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t \neq 0$. Falls $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0$ gilt, dann bestimmen Temperatur und Druck den Zustand des Systems nicht. Beispiel hierfür ist z. B. das Strahlungsgleichgewicht (vgl. Aufgabe 2, § 27) und ebenso ein System aus zwei Phasen im Gleichgewicht (z. B. eine Flüssigkeit und ihr Dampf am Siedepunkt, wo der Druck nicht vom Volumen des Systems abhängt).

nicht von t ab. Für zweiatomige Gase (H_2, O_2, N_2) ist bei Zimmertemperatur $\varkappa = 1{,}4$ und fällt mit steigender Temperatur.

Zur Erleichterung der Integration nehmen wir an, daß $\varkappa$ nicht von t abhängt, was für kleine Temperaturänderungen berechtigt ist. Dann gibt die Lösung der Gleichung (1.65)

$$t\,V^{\varkappa-1} = \text{const.} \tag{1.66}$$

Die Gleichung (1.66) nennt man gewöhnlich die Gleichung der Adiabate nach Poisson. Durch Übergang zu anderen Variablen (p, t oder p, V) erhalten wir

$$p^{\varkappa-1}\,t^{\varkappa} = \text{const}; \quad p\,V^{\varkappa} = \text{const.} \tag{1.67}$$

Für Gase fällt stets bei Vergrößerung des Volumens die Temperatur, was sich aus der Gleichung (1.66) ergibt, da $\varkappa > 1$.

Wie wir später sehen werden (§ 21), gilt dies für Flüssigkeiten ebenfalls, ausgenommen besondere Fälle (z. B. Wasser im Bereich von 0—4°C, wo $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p < 0$).

Aufgaben

1. Hauptursache des Temperaturabfalls in der Atmosphäre mit der Höhe sind Konvektionsströmungen in der Troposphäre, die einen unablässigen Austausch von Luft zwischen niedrigeren und höheren Schichten hervorrufen[1]). Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Luft kann ihre Ausdehnung beim Aufsteigen (und Verdichtung beim Absteigen) als adiabatisch angesehen werden. Es ist der Temperaturgradient $\frac{dt}{dh}$ der Luft in Abhängigkeit von der Höhe zu berechnen (in einem einheitlichen Schwerefeld g).

Lösung: Die Druckänderung der Luft mit der Höhe läßt sich nach der Hydrostatik und der Gleichung von Clapeyron durch die Barometerformel ausdrücken

$$dp = -\varrho g\,dh = -\frac{gM}{R}\,\frac{p}{t}\,dh,$$

wobei ϱ und M Dichte und mittleres Molekulargewicht und R die universelle Gaskonstante bedeuten. Unter Benutzung der Gleichung der Adiabate für das ideale Gas in der Differentialform

$$(1-\varkappa)\,\frac{dp}{p} + \varkappa\,\frac{dt}{t} = 0$$

erhalten wir

$$\frac{dt}{dh} = \frac{\varkappa-1}{\varkappa}\cdot\frac{t}{p}\cdot\frac{dp}{dh}$$

bzw.

$$\frac{dt}{dh} = -\frac{\varkappa-1}{\varkappa}\,\frac{gM}{R},$$

worin

$$\varkappa = \frac{C_p}{C_v}.$$

[1]) Aufsteigende Luftmassen geraten in Bereiche niedrigeren Druckes, sie dehnen sich also aus, und umgekehrt.

Unter Benutzung der Werte $\varkappa = 1{,}4$; $g = 980$ [cm/sec²]; $M = 29$; $R = 8{,}2 \cdot 10^7$ [erg/grad] erhalten wir

$$\frac{dt}{dh} \approx -10\,[\text{grad/km}].$$

(Tatsächlich wird der mittlere Temperaturgradient etwas geringer erhalten, was sich hauptsächlich aus der Kondensation des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfes bei der Ausdehnung der Luft ergibt).

2. Es ist zu zeigen, daß sich für ein beliebiges homogenes (einheitliches) System, das sich unter dem Einfluß allseitigen gleichen Druckes befindet, für den Zusammenhang zwischen adiabatischer und isothermer Kompressibilität folgende Beziehungen ergeben

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\text{adiab}} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t \cdot \frac{C_v}{C_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial}\right)_t \frac{1}{\varkappa}.$$

Beweis: Nach Gleichung (1.64) haben wir für Adiabate

$$dt + \frac{\varkappa - 1}{\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p} \cdot dV = 0 \tag{1}$$

und ferner

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{dt}{dp}\right)_V dp. \tag{2}$$

Aus (1) und (2) erhalten wir

$$\varkappa \left(\frac{dt}{dV}\right)_p dV + \left(\frac{dt}{dp}\right)_V dp = 0. \tag{3}$$

Mit Hilfe der Identität $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V = -1$ ergibt sich unmittelbar die geforderte Beziehung zwischen den Kompressibilitäten

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\text{adiab}} = \frac{1}{\varkappa}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t.$$

3. Ein Stab der Länge l werde durch eine Kraft P gedehnt. Unter der Annahme elastischer Deformation (d. h. die Stablänge sei eine Funktion von P und der Temperatur) ist zu zeigen, daß die isothermen und adiabatischen Koeffizienten der Dehnung $\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial P}$ durch die Beziehung

$$\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_{\text{adiab}} = \frac{C_l}{C_P}\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_t$$

verknüpft sind, wobei C_l bzw. C_p die spezifischen Wärmen des Stabes bei konstanter Länge bzw. konstanter dehnender Kraft bedeuten.

Lösung: Die Arbeit der elastischen Kräfte an dem Stabe bei einer Dehnung um dl ist $P\,dl$. Daher nimmt der erste Hauptsatz der Thermodynamik die Form

$$dQ = dU - P\,dl \tag{1}$$

an, worin U die Energie des Stabes bedeutet. Wir schreiben nun (1) in den Variablen (l, t) und den Variablen (P, t) unter Einführung der Bezeichnung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_t - P \equiv \chi$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_l dt + \chi dl = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_l + \chi\left(\frac{\partial l}{\partial t}\right)_P\right\} dt + \chi\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_t dP.$$

Nach der Definition von C_l und C_P ist

$$C_l = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_l, \qquad C_P = C_l + \chi\left(\frac{\partial l}{\partial t}\right)_P. \tag{2}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung erhalten wir, wenn wir (1) in den Variablen (P, l) schreiben,

$$dQ = C_P\left(\frac{\partial t}{\partial l}\right)_P dl + C_l\left(\frac{\partial t}{\partial P}\right)_l dP.$$

Für einen adiabatischen Prozeß ist $dQ = 0$, woraus folgt:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_{\text{adiab}} = -\frac{C_l}{C_P}\frac{\left(\frac{\partial t}{\partial P}\right)_l}{\left(\frac{\partial t}{\partial l}\right)_P} \equiv \frac{C_l}{C_P}\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_t.$$

4. Ein Stab wird durch ein Moment M um einen Winkel φ verdreht. Es ist der Ausdruck für die „Verdrillungsfestigkeit" $\frac{\partial M}{\partial \varphi}$ des Stabes für adiabatischen und isothermen Vorgang zu suchen.

Lösung: Der erste Hauptsatz schreibt sich in diesem Falle in der Form $dQ = dU - M d\varphi$. Das Resultat ergibt sich daher aus dem Ergebnis der vorhergehenden Aufgabe durch Ersatz von P durch M und l durch φ:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \varphi}\right)_{\text{adiab}} = \frac{C_M}{C_\varphi}\left(\frac{\partial M}{\partial \varphi}\right)_t,$$

worin C_M, C_φ die spezifischen Wärmen bei konstantem Moment und konstantem Verdrehungswinkel bedeuten, wobei

$$C_M = C_\varphi + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial \varphi}\right)_t - M\right\}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_M.$$

Nun ist $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_{M=0} = 0$, da sich ein ungedrillter Stab bei Erwärmung nur ausdehnt, aber nicht verdreht. Beim Übergang $M \to 0$ ist also $C_M = C_\varphi$ und folglich

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \varphi}\right)_{\text{adiab}} = \left(\frac{\partial M}{\partial \varphi}\right)_t.$$

5. Die Geschwindigkeit c der Ausbreitung von Längswellen in einem elastischen Medium (Saite, fester Körper, Flüssigkeit, Gas usw.) wird, wie bekannt, durch eine Formel der Art $c = \sqrt{\frac{k}{\varrho}}$ gegeben, worin ϱ die Dichte und k den dem gegebenen

Beispiel entsprechenden Elastizitätskoeffizienten bedeuten (für Flüssigkeiten ist k eine Größe, die durch den reziproken Wert der Kompressibilität $-\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$ gegeben ist). Die Ausbreitung des Schalles in einer Flüssigkeit (einem Gas) kann näherungsweise als adiabatischer Prozeß angesehen werden. Daher ist (wie in der Hydrodynamik gezeigt wird) die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalles in einer Flüssigkeit (Gas) $c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \varrho}\right)_{\text{adiab}}}$. Es ist die Schallgeschwindigkeit in einem Gas zu berechnen unter der Annahme, daß die Zustandsgleichung des Gases $p = p\,(v, t)$ und die spezifischen Wärmen C_p und C_v gegeben sind. Die innere Energie u und die Enthalpie h für die Masseneinheit des idealen einatomigen Gases sind durch die Schallgeschwindigkeit in dem Gas auszudrücken unter der Voraussetzung, daß C_p und C_v von der Temperatur nicht abhängen.

Lösung: Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Beziehung $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad.}} = \frac{C_p}{C_v}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t$ (vgl. Aufgabe 2) und nach Einführung des Molekularvolumens $V = \frac{M}{\varrho}$ (M = Molekulargewicht des Gases) erhalten wir:

$$c = V\sqrt{-\frac{C_p}{C_v M}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t}$$

und speziell für das ideale Gas, d. h. für $pV = Rt$:

$$c = \sqrt{\frac{C_p}{C_v}\frac{Rt}{M}} \tag{1}$$

Für das einatomige Gas ist $u = \frac{C_v t}{M}$ und $h = \frac{C_p t}{M}$ (unter Vernachlässigung der in den Ausdrücken für u, h unwesentlichen additiven Konstanten). Nach Einführung von $\varkappa = \frac{C_p}{C_v}$ und unter Berücksichtigung von $C_p - C_v = R$ erhalten wir

$$u = \frac{c^2}{\varkappa(\varkappa - 1)}; \qquad h = \frac{c^2}{\varkappa - 1}.$$

§ 12. Anwendung des ersten Hauptsatzes auf die stationäre Strömung von Gasen und Flüssigkeiten. Der Prozeß von Joule-Thomson

Den Zustand eines in Bewegung befindlichen Gases oder einer Flüssigkeit beschreiben wir, indem wir in jedem Punkt und jedem Zeitmoment den Geschwindigkeitsvektor w, die Dichte ϱ und die Temperatur angeben. Der Druck ergibt sich aus Dichte und Temperatur.

Das Bewegungsgesetz von Newton gibt drei Gleichungen für diese Funktionen. Die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} \varrho\, w = 0 \tag{1.68}$$

gibt noch eine vierte Beziehung, während wir aber 5 Unbekannte: $w_x, w_y, w_z, \varrho, t$ haben. Die fünfte Gleichung gibt uns das Gesetz von der Erhaltung der Energie. Für die Mechanik der Kontinua ist also die Gleichung, die das Gesetz von der Erhaltung der Energie ausdrückt, eine unabhängige Gleichung, während in der Mechanik der Punkte (oder Punktsysteme) die Energiegleichung eine Folge der NEWTONschen Bewegungsgleichungen ist.

Wir betrachten nunmehr den speziellen Fall einer stationären Strömung von Flüssigkeiten oder Gasen, d. h. den Fall, bei dem in jedem Punkte des Raumes der Zustand sich mit der Zeit nicht ändert. Wir werden weiter annehmen, daß die Wärmeabgabe zu vernachlässigen ist, der Prozeß also adiabatisch verläuft. Dieser Prozeß ist aber nicht quasistatisch (reservibel), da kein Gleichgewicht herrscht, so daß also die Ergebnisse des § 11 in diesem Falle nicht anwendbar sind.

Die Stromlinien in der Flüssigkeit ändern sich, da die Bewegung stationär verläuft, mit der Zeit nicht. Die Bedingung für die Kontinuität der stationären Strömung besteht darin, daß die Massen der Flüssigkeit, die durch zwei beliebige Querschnitte der Stromröhre fließen, gleich sind. Wir haben daher für zwei beliebige Querschnitte σ_1 und σ_2

$$\varrho_1 \sigma_1 w_1 = \varrho_2 \sigma_2 w_2, \tag{1.69}$$

oder, nach Einführung des spezifischen Volumens v,

$$\frac{w_1 \sigma_1}{v_1} = \frac{w_1 \sigma_2}{v_2}, \tag{1.70}$$

Wir schreiben nun die Gleichung für den ersten Hauptsatz bei adiabatischer Strömung hin. Die Energie der Masse m der Flüssigkeit (oder des Gases) setzt sich aus ihrer inneren und ihrer kinetischen Energie zusammen und ist

$$U = m\left[u(v, t) + \frac{w^2}{2}\right], \tag{1.71}$$

worin $u(v, t)$ die spezifische Energie bedeutet. Die Arbeit bei der Bewegung ist die Arbeit der Druckkräfte auf die Oberfläche der Masse m (wir nehmen an, daß äußere Schwerkraft und andere äußere Kräfte fehlen). Trotzdem ist diese Arbeit nicht gleich pdV, da sich der Druck in der Flüssigkeit von Punkt zu Punkt ändert (bei Bewegung in der Flüssigkeit).

Die Arbeit, die von der Masse m während der Zeit $d\tau$ geleistet wird, ist gleich der Summe der Arbeiten des Druckes an den Querschnitten σ_1, σ_2, die diese Masse begrenzen; diese Arbeit können wir in folgender Form schreiben

$$dW = (p_2 \sigma_2 w_2 - p_1 \sigma_1 w_1)\, d\tau. \tag{1.72}$$

Für ein unendlich kleines Element m haben wir

$$p_2 \sigma_2 w_2 - p_1 \sigma_1 w_1 = dl\, \frac{\partial (p \sigma w)}{\partial l}, \tag{1.73}$$

worin dl die Länge des Abschnittes der Stromlinie bedeutet, der von der Masse m eingenommen wird. Wegen der Stationarität des Stromes ist

$$\frac{d(p \sigma w)}{d\tau} = w\, \frac{\partial (p \sigma w)}{\partial l}, \tag{1.74}$$

worin $\frac{d}{d\tau}$ die Ableitung nach der Zeit in einem Punkte bedeutet, der zu der bewegten Masse gehört („substantielle Ableitung"), $\frac{\partial}{\partial l}$ die Ableitung längs der Stromlinie (bei konstantem τ). Die Arbeit für das Zeitelement $d\tau$ können wir also in der Form

$$d W = \frac{dl \cdot d\tau}{w} \cdot \frac{d(p\sigma w)}{d\tau} \tag{1.75}$$

schreiben. Durch Einsetzen von (1.75) in die Gleichung (1.13), die für beliebige adiabatische Prozesse gilt, und unter Berücksichtigung von (1.71) und (1.69) erhalten wir

$$m \frac{d\left(u + \frac{1}{2}w^2\right)}{d\tau} + \frac{dl}{w} \cdot \frac{d(p\sigma w)}{d\tau} = 0. \tag{1.76}$$

Da $m = \frac{\sigma dl}{v}$, ergibt sich

$$d\left(u + \frac{1}{2}w^2\right) + \frac{v}{\sigma w} d(p\sigma w) = 0 \tag{1.77}$$

und wir erhalten vermöge $d\left(\frac{w\sigma}{v}\right) = 0$ (1.70)

$$d(p\sigma w) = d\left(pv\frac{\sigma w}{v}\right) = \frac{\sigma w}{v} d(pv) \tag{1.78}$$

und

$$d\left(u + \frac{1}{2}w^2 + pv\right) = 0. \tag{1.79}$$

Wir führen nun die spezifische Enthalpie $h = \frac{H}{m}$ ein; dann zeigt (1.79), daß längs der ganzen Stromlinie $d\left(h + \frac{w^2}{2}\right) = 0$. Wenn die Strömung langsam ist, dann ist auch w^2 klein und bei einer Strömung einer Flüssigkeit die spezifische Enthalpie längs der gesamten Stromlinie konstant:

$$h = \text{const}. \tag{1.80}$$

Bei dieser Ableitung haben wir die Arbeit der Kräfte der inneren Reibung (Viskosität) nicht in Rechnung gesetzt, aber bei der Vernachlässigung von w^2 Glieder gleicher Größenordnung außer acht gelassen, da die Arbeit der Reibungskräfte für die Zeiteinheit proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit ist.

Wir wenden nun das erhaltene Resultat auf den Versuch von Joule-Thomson an. Das Ziel der Versuche von Joule war, die Unabhängigkeit der Energie eines verdünnten Gases von seinem Volumen zu zeigen (Gesetz von Joule).

Prinzipiell kann dazu die irreversible adiabatische Ausdehnung eines Gases in das Vakuum benutzt werden. In diesem Falle bleibt die Energie konstant, da keine Arbeit geleistet wird. Wenn bei einer solchen Ausdehnung die Temperatur sich nicht ändert, dann bedeutet das, daß die Energie nicht vom Volumen abhängt, da $\frac{\partial U}{\partial t} dt + \frac{\partial U}{\partial V} dV = 0$, und falls $dt = 0$, ist

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0. \tag{1.81}$$

Praktisch ist dieses Versuchsresultat wegen der großen spezifischen Wärme des Gefäßes mit dem Gas im Verhältnis zur spezifischen Wärme des Gases allein so ungenau, daß daraus keine weiteren Schlüsse gezogen werden können. Zur Lösung obiger Frage wurde daher unser eben betrachteter Fall der langsamen adiabatischen Strömung eines Gases benutzt. Die niedrige Strömungsgeschwindigkeit ließ sich durch Einführung eines porösen Stopfens in das Rohr herstellen, in dem das Gas strömt. Der Prozeß trägt die Bezeichnung: „Prozeß von JOULE-THOMSON". Bei dem Versuch wurden bestimmt: die Temperaturen t_1, t_2 auf beiden Seiten des porösen Stopfens, und die zugehörigen Drucke p_1, p_2. Wie wir zeigten, ändert sich bei einer solchen Strömung die spezifische Enthalpie nicht:

$$h(p_1, t_1) = h(p_2, t_2); \tag{1.82}$$

oder, wenn $\Delta p = p_2 - p_1$, $\Delta t = t_2 - t_1$ kleine Größen sind,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial t}\right) \Delta t + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right) \Delta p = 0. \tag{1.83}$$

Die Enthalpie h bleibt daher bei dem Prozeß von JOULE-THOMSON konstant. Man kann daher sagen, daß der Quotient $\Delta t / \Delta p$ bei diesem Prozeß gleich der Ableitung $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_h$ ist. Unter Berücksichtigung von $\frac{\partial h}{\partial t} = c_p$ erhalten wir aus (1.83)

$$\Delta t = -\frac{\frac{\partial h}{dp}}{c_p} \Delta p. \tag{1.84}$$

Für Gase, die wir als ideal ansehen dürfen, ergab sich aus dem Versuch, daß $\Delta t = 0$, und folglich

$$\left(\frac{dh}{\partial p}\right)_t = 0 \tag{1.85}$$

Daraus ergibt sich die Unabhängigkeit der Energie des idealen Gases von seinem Volumen. Für ein Gas, das dem Gesetz der CLAPEYRONschen Zustandsgleichung $pv = Rt$ folgt (R bezieht sich hierbei auf die betrachtete Masseneinheit), ist

$$h = u(v, t) + pv = u(v, t) + Rt \tag{1.86}$$

und

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_t = \frac{\partial u(v,t)}{\partial V} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t, \tag{1.87}$$

wobei $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \neq 0$, und aus (1.85) folgt, daß

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t = 0. \tag{1.88}$$

Dieses aber ist das Gesetz von JOULE: *Die Energie des idealen Gases hängt nur von seiner Temperatur ab.*

§ 13. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Formulierung des Grundprinzipes

Der zweite Hauptsatz gibt die Zusammenfassung einer Reihe von Gesetzen, die sich einerseits auf den Zustand des Gleichgewichts beziehen, andererseits auf Prozesse, die in physikalischen Systemen vor sich gehen. Historisch geht er aus der Analyse der Arbeit der Wärmekraftmaschine hervor (S. CARNOT, 1827).

Als ersten Satz, von dem wir ausgehen wollen, können wir die Verallgemeinerung einer Reihe von experimentellen Ergebnissen benutzen, die „die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art" betreffen, und die wir in folgender Form benutzen werden:

Es ist unmöglich, eine Maschine zu konstruieren, die es erlaubt, eine positive Arbeit zu leisten allein auf Kosten der Abkühlung eines einzigen Körpers ohne irgendwelche sonstigen Änderungen.

Hierdurch wird ausgeschlossen, daß irgendein Körper oder ein System von Körpern irgendeinen Prozeß durchführt, als dessen Resultat:

a) das System eine positive Arbeit leistet,

b) sämtliche Körper mit Ausnahme von einem am Schluß des Prozesses sich in ihrem Anfangszustand befinden,

c) ein Körper infolge des Prozesses sich abkühlt, oder, mit anderen Worten, Wärme abgibt, oder, was dasselbe bedeutet, seine Temperatur sich ohne irgendwelche anderen Änderungen seines Zustandes erniedrigt.

Für ein thermisch homogenes System (d. h. ein System, dessen sämtliche Teile einheitliche Temperatur haben), ergeben sich aus der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art folgende zwei wichtigen Folgerungen:

1. Im isothermen Prozeß. *Wenn das System einen isothermen Kreisprozeß beschreibt und dabei in den Ausgangszustand zurückkehrt, kann die Arbeit dabei keinen positiven Wert annehmen.*

Einen isothermen Prozeß kann man so durchführen, daß außer unserem Körper (der in allen Punkten gleiche Temperatur hat) noch ein weiterer Körper teilnimmt, und zwar ein Thermostat mit einer vorgegebenen Temperatur. Die Arbeit W beim *Kreis*prozeß ist gleich der Wärmemenge, die aus dem Thermostaten aufgenommen wird; wenn daher die Arbeit positiv sein sollte, dann würde sie auf Kosten der Abkühlung eines Körpers, und zwar des Thermostaten, geleistet werden, und wir hätten ein „Perpetuum mobile zweiter Art".

Wenn der Kreisprozeß isotherm und *reversibel* verläuft, ist die Arbeit für ihn Null, $W = 0$, weil jetzt der direkte und der umgekehrte Prozeß möglich sind, und wenn für einen dieser Prozesse die Arbeit negativ wäre, dann müßte sie für den anderen positiv sein, was aber unmöglich ist.

2. Im adiabatischen Prozeß. *Es existieren Zustände eines thermisch homogenen Systems, die, wenn man von einem gegebenen Zustande ausgeht, durch adiabatische Prozesse nicht erreichbar sind*[1].

Falls nämlich sämtliche Zustände im adiabatischen Wege erreichbar wären, dann könnte man sich folgenden Zyklus (Kreisprozeß) vorstellen:

---

[1]) Die Formulierung dieses Satzes gab C. CARATHÉODORY, Math. Ann. *67*, 355 (1909).

Zunächst wird das System aus dem Anfangszustand 1 isotherm in einen Zustand 2 überführt, so daß es dabei eine positive Wärmemenge Q_{12} aufnimmt und eine Arbeit W_{12} leistet. Dann wird das System adiabatisch in den Anfangszustand 1 zurückgeführt (was nach unserer Voraussetzung möglich sein soll). Die Arbeit bei dem gesamten Kreisprozeß ist gleich der Wärmemenge, die auf dem isothermen Teil des Weges aufgenommen wurde. Die Wärmemenge für den isothermen Prozeß ist

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + W_{12}. \tag{1.89}$$

Wenn wir mit W'_{21} die Arbeit für den adiabatischen Prozeß bezeichnen, haben wir

$$0 = U_1 - U_2 + W'_{21}; \tag{1.90}$$

so daß die Arbeit für den gesamten Kreisprozeß

$$W = W_{12} + W'_{21} = Q_{12} > 0 \tag{1.91}$$

ist.

Wenn ein adiabatischer Übergang in einen beliebigen Zustand möglich wäre, dann würde dabei eine positive Arbeit geleistet werden, und zwar allein infolge der Abkühlung eines Körpers, von dem das System während des isothermen Teiles des Vorganges Wärme aufgenommen hat.

Die gemachten Einschränkungen der gegebenen Folgerungen gelten für den Fall des thermisch homogenen Systems. Es wird dabei vorausgesetzt, daß offenbar innerhalb des Systems keine adiabatischen Wände existieren, denen zufolge schon im Gleichgewicht die durch sie abgetrennten Teile des Systems verschiedene Temperaturen haben könnten. Man überzeugt sich leicht, daß bei den eben abgeleiteten Folgerungen die Voraussetzung der thermischen Homogenität benutzt wurde, da man anderenfalls nicht von isothermen Prozessen hätte sprechen können. Es sind Beispiele von thermisch nicht einheitlichen Systemen bekannt, bei denen das Prinzip der Unerreichbarkeit auf adiabatischem Wege nicht erfüllt ist[1]).

Auf thermisch inhomogene Systeme läßt sich also das Prinzip nicht anwenden.

---

[1]) Vgl. Т. А. Афанасьева-Эренфест, Журн. прикл. физики. Т. V. Вып. 3-4, стр. 3 (1928)
T. A. AFANASSIEW-EHRENFEST, Zs. ang. Phys. Bd. V, H. 3—4, Seite 3 (1928)

II. Die Thermodynamik der quasistatischen (reversiblen) Prozesse und der Zustand des Gleichgewichtes

§ 14. Reversible isotherme Prozesse. Die freie Energie eines Systems

Bevor wir auf die Ableitung der mathematischen Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für den allgemeinen Fall reversibler Prozesse eingehen, betrachten wir einen Spezialfall der reversiblen Prozesse, die isothermen Vorgänge. In diesem Fall ist, entsprechend dem im vorigen Paragraphen Gesagten, die Arbeit für den geschlossenen Kreisprozeß Null. Für den Fall, daß die Zahl der äußeren Parameter größer als 1 ist, können wir daraus einige Folgerungen ziehen.

Wenn wir nur einen äußeren Parameter haben — z. B. tritt im Falle der Dilatation eines Gases das Volumen als einziger äußerer Parameter auf —, dann ist die Arbeit

$$W = \int p(V, t)\, dV. \tag{2.1}$$

In diesem Falle ist evident, daß im isothermen Prozeß $t =$ const und das Integral in der Formel (2.1) für den Kreisprozeß stets gleich Null ist, so daß wir nichts Neues erhalten, wenn wir den zweiten Hauptsatz anwenden.

Im allgemeinen Falle, wenn die Zahl der äußeren Parameter größer als 1 ist, wird die Arbeit

$$W = \int \sum_{i=1}^{n} A_i\, da_i, \tag{2.2}$$

worin $A_i = A_i\,(a_1 \ldots a_n, t)$.

Aus der Tatsache, daß die Arbeit für den geschlossenen Weg (für $t =$ const) verschwindet, folgt aus einem allgemeinen Theorem über Linienintegrale, daß die *Arbeit beim isothermen quasistatischen Prozeß nicht vom Wege des Überganges aus einem Zustand in den zweiten abhängt* und folglich der Ausdruck unter dem Integral ein vollständiges Differential einer eindeutigen Funktion der $a_1 \ldots a_n$ darstellt (wobei er noch von der als Parameter eingehenden Temperatur abhängt). Wir können also schreiben

$$dW = A_1 da_1 + A_2 da_2 + \cdots + A\ \ da\ \ = -\, dF(a_1 \ldots a_n, t) = -\sum \frac{\partial F}{\partial a_i}\, da_i\,. \tag{2.3}$$

Diese Gleichung gilt bei konstanter Temperatur, so daß dF ein Differential bei $t =$ $=$ const darstellt.

Die Zustandsfunktion $F\ (a_1 \ldots a_n,\ t)$ des Systems heißt „*freie Energie*".

Für isotherme Prozesse spielt die freie Energie dieselbe Rolle wie die potentielle Energie in der Mechanik.

Die freie Energie stellt das Potential der Kräfte dar, die in unserem System wirksam sind. Wir bemerken dazu, daß F vorläufig nur bis auf eine additive Funktion der Temperatur bestimmt ist, wie aus (2.3) hervorgeht. Ein Ersatz von F durch $F + f\,(t)$, worin $f\,(t)$ eine willkürliche Funktion der Temperatur ist, ist mit der Gleichung (2.3) verträglich.

Betrachten wir nun einige Beispiele, die den physikalischen Sinn der freien Energie erläutern.

1. *Deformation eines elastischen festen Körpers.* Üblicherweise sagt man in diesem Fall, daß die Arbeit gleich dem Verlust an potentieller Energie ist. Es muß aber dabei angegeben werden, ob der Prozeß isotherm oder adiabatisch verläuft.

Beim adiabatischen Prozeß ist die Arbeit gleich dem Verlust an innerer Energie des Körpers.

Beim isothermen Prozeß ist die Arbeit gleich dem Verlust an freier Energie. Wenn Wärmeeffekte zu vernachlässigen sind, dann ist selbstverständlich der Unterschied dieser beiden Prozesse unmerklich.

Im betrachteten Falle, bei isothermer Deformation, ist die innere Energie das, was üblicherweise Energie der elastischen Deformation genannt wird.

2. *Das ideale Gas.* In diesem Falle ist $p = \frac{Rt}{V}$, worin t die Temperatur des Gasthermometers ist. Wir haben die Beziehung

$$[dF\,(V,\,t)]_t = -\,p\,dV\,, \tag{2.4}$$

so daß

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -\,p = -\,\frac{Rt}{V}; \tag{2.5}$$

durch Integration finden wir die freie Energie

$$F = -\,Rt \ln V + f(t). \tag{2.6}$$

Die Gesamtenergie, oder, was daselbe ist, die innere Energie, ist

$$U = \int C_v\,(t)\,dt \tag{2.7}$$

Für das einatomige Gas ($C_v =$ const) ist

$$U = C_v\,t + \text{const}. \tag{2.8}$$

Die Energie U hängt vom Volumen nicht ab (im Gegensatz zur freien Energie F). Wir sehen, daß in diesem Falle F und U ganz und gar verschiedene Funktionen des Zustandes sind.

3. *Dielektrikum im elektrostatischen Feld.* Die Energiedichte des Feldes ist, wie bekannt, $\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$. Allgemein gesprochen ist dies die Dichte der freien Energie. In Wirklichkeit hängt die Dielektrizitätskonstante ε nicht nur von der Dichte des Körpers, sondern auch von der Temperatur ab. Bei der Ableitung des Ausdruckes für die Energie des

Feldes wird die Arbeit berechnet und dabei ε als Konstante behandelt, so daß die Ableitung für den isothermen Prozeß gilt.

Im allgemeinen Fall ist daher für eine temperaturabhängige Dielektrizitätskonstante $\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$ die Dichte der *freien Energie*. Wenn ε von der Temperatur nicht abhängt, fallen die Werte für die freie und die gesamte Energie des elektrischen Feldes zusammen.

4. *Die Energie der Oberflächenspannung eines Tropfens.* Diese Energie wird ebenfalls für den isothermischen Prozeß berechnet. Die Arbeit für Vergrößerung der Oberfläche S eines Tropfens ist gleich

$$-\alpha\, dS = -\, dF \tag{2.9}$$

worin α, die „Kapillarkonstante", eine Funktion der Temperatur ist, so daß $F = \alpha S$ die freie Energie darstellt.

Gehen wir nun zu den allgemeinen Formulierungen über.

Die Gleichung (2.3) können wir in der Form

$$A_1 da_1 + \cdots + A_n da_n = -(dF)_t = -\left(\frac{\partial F}{\partial a_1} da_1 + \cdots + \frac{\partial F}{\partial a_n} da_n\right) \tag{2.10}$$

schreiben, da $a_1 \ldots a_n$ unabhängige Variable darstellen, so daß

$$A_i = -\frac{\partial F}{\partial a_i}; \qquad i = 1, 2, \ldots n \tag{2.11}$$

ist.

Die aus der Gleichung (2.10) erhaltene Gleichung (2.11) gilt für isotherme Prozesse. Diese Gleichung setzt die *partiellen* Ableitungen $\frac{\partial F}{\partial a_i}$ (bei konstantem t) und die generalisierten Kräfte A_i zueinander in Beziehung, so daß sie sich nicht auf einen Vorgang, sondern auf einen beliebigen *Gleichgewichtszustand* bezieht, der bestimmten Werten von a_i und t entspricht (Gleichgewichtszustand, weil er sich aus der Betrachtung *quasistatischer Prozesse* ergibt).

Aus der Gleichung (2.11) folgt, daß

$$\frac{\partial A_i}{\partial a_k} = \frac{\partial A_k}{\partial a_i}. \tag{2.12}$$

Aus diesen Beziehungen lassen sich dieselben Folgerungen ableiten, wie sie sich in der Mechanik aus der Tatsache der Existenz einer potentiellen Energie des Systems ergeben.

Als Beispiel betrachten wir zunächst eine mechanische Aufgabe. Auf ein Teilchen wirke eine Kraft nach dem Hookeschen Gesetz

$$\left.\begin{aligned} X &= \alpha x + \beta y \\ Y &= \gamma x + \delta y \end{aligned}\right\}, \tag{2.13}$$

worin x, y die Komponenten der Teilchenverschiebung darstellen und X, Y die entsprechenden Kraftkomponenten, die auf das Teilchen wirken.

Aus der Tatsache, daß die elastischen Kräfte ein Potential besitzen, folgt, daß $\beta = \gamma$. In diesem Falle ist

$$X = -\frac{\partial \Pi}{\partial x}, \qquad Y = -\frac{\partial \Pi}{\partial y} \tag{2.14}$$

und

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}, \tag{2.15}$$

mit

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \beta, \quad \frac{\partial Y}{\partial x} = \gamma \tag{2.16}$$

und

$$\beta = \gamma. \tag{2.17}$$

Das bedeutet, daß, wenn im gegebenen Falle bei einer Verschiebung längs der Ordinate eine Kraft entsteht, die eine bestimmte Komponente in der Abszissenrichtung besitzt, bei einer entsprechenden Verschiebung längs der Abszisse eine Kraft mit der entsprechenden Komponente in der Ordinatenrichtung entsteht.

Wir betrachten nun von diesem Standpunkt aus den piezoelektrischen Effekt, der darin besteht, daß bei einigen Kristallen, z. B. Quarz, unter der Einwirkung eines Druckes die elektrische Polarisation der wirkenden mechanischen elastischen Spannung proportional ist.

Es sei E die elektrische Feldstärke, σ die elastische Spannung, P die elektrische Polarisation und δ die Deformation, dann können wir schreiben

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E + a\sigma. \tag{2.18}$$

Das zweite Glied gibt (für einen piezoelektrischen Kristall) die Abhängigkeit der Polarisation von der Spannung, das erste Glied die gewöhnliche Polarisation, die unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes entsteht.

Für piezoelektrische Kristalle existiert auch der umgekehrte Effekt: bringt man sie in ein elektrisches Feld, so entsteht in dem Kristall eine Deformation. Für kleine Feldstärken und elastische Spannungen kann eine lineare Abhängigkeit angenommen werden

$$\delta = \frac{\sigma}{M} + \beta E; \tag{2.19}$$

hierin ist M der Elastizitätsmodul, das erste Glied drückt das Hookesche Gesetz aus.

Die Arbeit für Deformation und Polarisation für die Volumeneinheit des Körpers ist

$$-\sigma d\delta - E dP = (dF)_t. \tag{2.20}$$

Durch Addition und Subtraktion von $\delta d\sigma + P dE$ zu dieser Gleichung erhalten wir

$$\delta d\sigma + P dE = d(F + \sigma\delta + PE). \tag{2.21}$$

Daraus folgt, daß

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial E}\right)_\sigma = \beta = \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_E = a \tag{2.22}$$

und dieser Ausdruck besagt, daß im Falle $a \neq 0$, d. h., wenn bei mechanischer Spannung im Körper eine Polarisation, also ein Piezoeffekt entsteht, auch $\beta \neq 0$; der Aus-

druck bedeutet, daß bei Einbringen des Körpers in ein elektrisches Feld eine Deformation entsteht (reziproker Piezoeffekt).

§ 15. Mathematische Theoreme über den integrierenden Faktor von linearen Formen vollständiger Differentiale

Für die weiteren Ableitungen und Formulierungen ist es zweckmäßig, an einige Grundtheoreme zu erinnern, welche die gewöhnlichen Differentialgleichungen betreffen. Den Beweis und die vollständige Formulierung hierfür kann man in den entsprechenden Lehrbüchern der Mathematik finden. Wir geben im Folgenden nur die für unsere Überlegung notwendigen Einzelheiten.

Als lineare gewöhnliche Differentialgleichung der Variablen $x_1, x_2, \ldots, x_m$ bezeichnet man einen Ausdruck der Form

$$\omega_m = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \ldots\ldots + X_m dx_m, \tag{2.23}$$

worin $X = X\ (x_1, \ldots, x_m)$ Funktionen der Variablen $x_1, \ldots, x_m$ sind. Wie bekannt[1]), bezeichnet man als integrierenden Faktor des Ausdrucks ω_m eine solche Funktion $\mu\,(x_1, \ldots, x\ )$, daß $\mu\,\omega$ das vollständige Differential irgendeiner Funktion $\sigma(x_1, \ldots, x_m)$ der Variablen $x_1, \ldots, x_m$ darstellt, also

$$\mu\,(X_1 dx_1 + X_2 dx_2 \ldots X_m dx_m) = d\sigma(x_1, x_2, \ldots, x_m). \tag{2.24}$$

Jede Funktion der Form $\mu_1 = \mu \cdot f(\sigma)$ stellt dann ebenfalls einen integrierenden Faktor dar. Wenn die Zahl der Variablen $m = 2$ ist, so existiert stets ein integrierender Faktor (ebd. Kap. II, § 3). Wenn m größer als 2 ist, kann der Ausdruck ω_m entweder einen integrierenden Faktor besitzen, der ihn in ein vollständiges Differential verwandelt, oder nicht. Bei $m = 3$ treten beide Fälle ein (ebd. Kap. IX, § 2). Wenn die Gleichung

$$X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right) + X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right) + X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right) = 0 \tag{2.25}$$

erfüllt ist, dann existiert ein integrierender Faktor, im anderen Falle nicht. Im ersten Fall kann der Ausdruck

$$\omega_3 = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 - X_3 dx_3 = 0 \tag{2.26}$$

durch Multiplikation mit dem integrierenden Faktor μ in die Form

$$\mu(X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3) = d\,\sigma(x_1, x_2, x_3) = 0 \tag{2.27}$$

übergeführt werden, und das zugehörige Integral hat die Form

$$\sigma\,(x_1, x_2, x_3) = \text{const.}$$

Man kann also sagen, daß in diesem Falle die Integrale der Gleichung (2.26) eine Schar von Flächen im Raume x_1, x_2, x_3 darstellen.

[1]) Vgl. z. B. В. В. СТЕПАНОВ, Курс дифференциальных уравнений, Кар. II § 3 und Kap.IX § 2, Deutsche Ausgabe: W. W. STEPANOW, Lehrgang der Differentialgleichungen, Berlin, in Vorbereitung.

Wenn die Bedingung (2.25) nicht erfüllt ist, dann läßt sich die Gleichung (2.26) nicht mit einer, sondern nur mit zwei Gleichungen lösen, die eine willkürliche Funktion enthalten, und die Lösung entspricht einer Linie im Raume x_1, x_2, x_3.

Im ersten Fall, wenn das Integral der Gleichung (2.26) eine Fläche ergibt, die die Gleichung (2.26) erfüllt, kann man aus einem gegebenen Punkte des Raumes (x_1, x_2, x_3) nur zu anderen Punkten übergehen, die auch auf dieser Fläche liegen; Punkte, die nicht auf dieser Fläche liegen, sind auf Wegen, die nach Gleichung (2.26) zugelassen sind, nicht zu erreichen.

Im zweiten Fall, wenn das Integral der Gleichung (2.26) eine Linie darstellt, kann über eine willkürliche Funktion, die in die Gleichung dieser Linie eingeht, verfügt werden und diese Linie durch zwei frei wählbare Punkte des Raumes geführt werden. In diesem Falle kann man daher aus einem gegebenen Punkte des Raumes auf einem Wege, der der Bedingung $\omega_3 = 0$ gehorcht, zu jedem beliebigen anderen Punkte des Raumes gelangen.

Für den Fall, daß die Zahl der Variablen größer als 3 ist, ergibt sich noch eine letzte Alternative: In diesem Falle hat entweder die Gleichung $\omega_m = 0$ einen integrierenden Faktor, oder zwei beliebige Punkte des Raumes können durch eine Kurve verbunden werden, die die Gleichung $\omega_m = 0$ erfüllt.

§ 16. Die Grundgleichung der Thermodynamik reversibler Prozesse

Wie wir in diesem Paragraphen zeigen werden, führt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik bei reversiblen Prozessen in einem thermisch einheitlichen System zu folgenden Aussagen:

1. Die Wärmemenge, die ein System bei einem beliebigen reversiblen Prozeß aufnimmt, besitzt stets einen integrierenden Faktor.

2. Unter den integrierenden Faktoren für den Ausdruck dQ gibt es stets einen Faktor, der nur von der Temperatur des Systems abhängt.

Wenn wir eine Größe, die umgekehrt proportional diesem Faktor ist, mit $T = T(t)$ bezeichnen, können wir diese Aussage in Form einer Gleichung

$$dQ = T(t)\, dS\, (a_1 \ldots a_n, t) \tag{2.28}$$

darstellen, worin $S = S\,(a_1 \ldots a_n, t)$ irgendeine Zustandsfunktion unseres Systems ist (da unser Prozeß reversibel, d. h. quasistatisch verläuft, so daß in jedem Augenblick thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, wird der Zustand unseres Systems durch die Variablen $a_1, a_2 \ldots a_n, t$ vollständig bestimmt).

Wir wollen nun diese Aussagen beweisen.

Die Wärmemenge dQ, die das System im reversiblen Prozeß aufnimmt, ist

$$dQ = dU + dW \tag{2.29}$$

und da

$$dW = \sum A_i\, da_i, \tag{2.30}$$

ist

$$dQ = \sum \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} + A_i\right) da_i + \frac{\partial U}{\partial t} dt. \tag{2.31}$$

Wir benutzen nunmehr die im § 14 erhaltenen Ergebnisse. Wir bemerken zuvor, daß der dort abgeleitete Ausdruck (2.3) für die Arbeit,

$$dW = -\sum \frac{\partial F}{\partial a_i} d a_i \tag{2.32}$$

nicht nur für einen isothermen, sondern für jeden beliebigen reversiblen Prozeß Gültigkeit besitzt. Dies folgt daraus, daß erstens der Ausdruck für die Arbeit eines beliebigen Prozesses ein Differential der Temperatur nicht enthält, und zweitens, daß, wie oben im § 14 dargelegt wurde, die Gleichungen

$$A_i = -\frac{\partial F}{\partial a_i} \tag{2.33}$$

für beliebige Gleichgewichtszustände gültig sind und folglich auch für jeden Augenblick eines beliebigen reversiblen Prozesses.

Die Arbeit für einen beliebigen quasistatischen Prozeß kann man daher in der Form

$$dW = -dF + \frac{\partial F}{\partial t} dt \tag{2.34}$$

schreiben. Hierin ist $dF = \sum \frac{\partial F}{\partial a_i} da_i + \frac{\partial F}{\partial t} dt$ ein vollständiges Differential von $F(a_i, t)$. Wie bereits (in § 14) bemerkt wurde, ist die freie Energie bisher nur bis auf eine additive, vorläufig willkürlich wählbare Funktion der Temperatur bestimmt.

Wegen (2.34) läßt sich der Ausdruck für die von dem System aufgenommene Wärmemenge folgendermaßen schreiben:

$$dQ = dU + dW = d(U - F) + \frac{\partial F}{\partial t} dt. \tag{2.35}$$

Wir führen nun die Bezeichnungen

$$G = U - F; \qquad \sigma = -\frac{\partial F}{\partial t} \tag{2.36}$$

ein (die Funktion G wird gelegentlich „gebundene Energie" genannt). In diesen Bezeichnungen ist

$$dQ = dG - \sigma dt. \tag{2.37}$$

Der Ausdruck (2.31) für dQ enthält $n + 1$ Variable: $a_1, a_2 \ldots a_n, t$ (U und A_i sind durch sie gegebene Funktionen). Unter Benutzung der Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz für isotherme Prozesse haben wir dQ in den Ausdruck (2.37) umgeformt, der nur noch die 3 Variablen G, t, σ enthält.

Für die weiteren Überlegungen können wir nunmehr die Eigenschaften der linearen Differentialgleichungen mit 3 Variablen benutzen, die einfacher sind als die Eigenschaften von Formen mit $n + 1$ Variablen[1]).

[1]) Dieser Übergang zu 3 Variablen ist nicht unbedingt notwendig, aber er erlaubt, die Anwendung des im Schluß von § 15 erwähnten Theorems über die Integrale der Gleichungen vom Typ $\omega_{n+1} = 0$ für $n > 2$ zu umgehen, dessen Beweis in den Lehrbüchern der Mathematik nur selten geführt wird. Die Anwendung dieses Theorems führt, wie in der grundlegenden Arbeit von CARATHÉODORY (Math. Ann. *67*, 3, 355, 1909) gezeigt wird, ebenfalls auf den Satz über die Existenz eines integrierenden Faktors.

Wir betrachten nunmehr die Gleichung der Adiabate

$$dG - \sigma dt = 0 \tag{2.38}$$

Es sind zwei Fälle möglich.

Im ersten Fall sind G, σ, t unabhängige Variable. Dann wird die Gleichung $dQ = 0$ durch eine Kurve, d. h. zwei Gleichungen, integriert. Setzen wir $G = g(t)$ (wegen der Unabhängigkeit der Variablen ist dies zulässig), dann ist wegen Gleichung (2.38) $\sigma = g'(t)$. Dies ist die Gleichung einer Linie im Raume der 3 Variablen G, σ, t. Im gegebenen Falle ist das Prinzip von der Existenz adiabatisch nicht erreichbarer Zu-

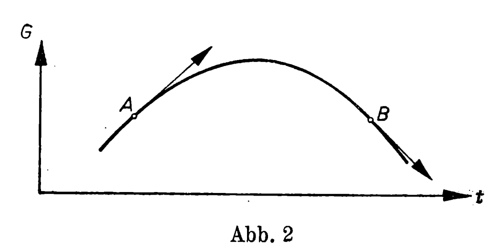


Abb. 2

stände verletzt. Um dies zu verstehen, benutzen wir eine graphische Darstellung in der Ebene (G, t) (Abb. 2). Jedem Zustand des Systems entspricht ein Punkt (G, t) mit einer gegebenen Richtung $\sigma = g'(t) = \frac{dG}{dt}$. Da g eine *willkürliche* Funktion ist, können wir stets eine Kurve in der Ebene (t, G) konstruieren, die durch beliebige Punkte mit vorgegebener Richtung hindurchgeht. Dies bedeutet, daß wir aus einem beliebigen Zustande (t, G, σ) in einen beliebigen anderen auf adiabatischem Wege gelangen können, wobei die Gleichung $dQ = 0$ erfüllt bleibt.

Betrachten wir daher den zweiten der möglichen Fälle, bei dem eine der Variablen eine vorgegebene Funktion der beiden anderen ist

$$G = g(\sigma, t). \tag{2.39}$$

Dann geht der Ausdruck für dQ in einen Ausdruck mit zwei unabhängigen Variablen über:

$$dQ = \frac{\partial g(\sigma,t)}{\partial \sigma} d\sigma + \left[\frac{\partial g(\sigma,t)}{\partial t} - \sigma\right] dt. \tag{2.40}$$

Wie wir wissen, existiert im Falle zweier unabhängiger Variabler stets ein integrierender Faktor. Es ist also möglich, eine Funktion μ zu finden, so daß $\mu\, dQ = d\eta$, oder, indem wir $\mu = \frac{1}{\Lambda}$ setzen (Λ ist der „integrierende Nenner“), wird $dQ = \Lambda\, d\eta$, und $\eta = \eta(\sigma, t)$ sowie $\Lambda = \Lambda(\sigma, t)$ sind Funktionen von σ und t. In diesem Falle wird die Gleichung für den adiabatischen Prozeß durch einen einzigen Ausdruck integriert und besitzt das Integral

$$\eta(\sigma, t) = C, \tag{2.41}$$

das nur eine willkürliche Konstante C enthält. Wenn wir daher irgendeinen Zustand haben, der dieser Gleichung bei einem bestimmten Wert C entspricht, dann können wir von hier aus auf adiabatischem, reversiblem Wege nur zu solchen Zuständen ge-

langen, die der Bedingung (2.41) bei demselben Werte C entsprechen. In diesem Falle existieren also Zustände, die auf adiabatischem Wege nicht erreichbar sind.

Wir haben bisher gezeigt, daß erstens der Ausdruck für dQ einen integrierenden Faktor besitzt und daß zweitens für G, σ und t eine Beziehung der Form

$$G = g(\sigma, t) \tag{2.42}$$

existiert, die wir in der Form

$$U - F = g\left(-\frac{\partial F}{\partial t}, t\right) \tag{2.43}$$

schreiben können, wenn wir die Bedeutung von G und σ benutzen, wobei g eine vorläufig unbekannte Funktion der zwei Variablen σ, t ist.

Wenden wir uns nun zu dem Beweis für die zweite Behauptung. Wir werden zeigen, daß unter den integrierenden Faktoren für den Ausdruck für die Wärmemenge dQ einer existiert, der nur von der Temperatur abhängt und eine *universelle* Funktion der Temperatur darstellt[1]).

Wir betrachten hierzu ein System, das aus zwei Teilen besteht. Seine Gesamtenergie U ist gleich der Summe der Energien seiner Teile:

$$U = U_1 + U_2. \tag{2.44}$$

Dabei wird natürlich vorausgesetzt, daß sich die Energie additiv zusammensetzt (die Wechselwirkungsenergie wird also vernachlässigt). Die freie Energie des Systems ist ebenfalls die Summe der freien Energien seiner Teile, d. h., wir können sie ebenfalls als additiv zusammengesetzte Größe ansehen. Die Änderung der freien Energie bei konstanter Temperatur gibt die (positive) Arbeit des Systems, und die Arbeit, die das System leistet, ist gleich der Summe der Arbeiten seiner Teile. Wir können diese Eigenschaft auch auf die freie Energie selbst übertragen, die noch eine willkürliche Funktion der Temperatur enthält, wenn wir diese bisher vollkommen willkürliche Funktion als additive Größe ansehen. Die freie Energie des Systems F und seiner Teile F_1, F_2 wird also

$$F = F_1 + F_2. \tag{2.44'}$$

Durch Differentiation nach t erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial t} F = \frac{\partial}{\partial t} F_1 + \frac{\partial}{\partial t} F_2, \tag{2.45}$$

bzw. in unseren Bezeichnungen

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2. \tag{2.46}$$

Es folgt daraus, daß die Größe $G = U - F$ ebenfalls eine additive Größe ist:

$$G = G_1 + G_2. \tag{2.47}$$

Wir schreiben nun für das Gesamtsystem und für seine Teile die Bedingungen (2.42) an:

$$G = g(\sigma, t), \qquad G_1 = g_1(\sigma_1, t), \qquad G_2 = g_2(\sigma_2, t). \tag{2.48}$$

[1]) Dieser Schluß ist im Grunde den Aussagen gleichwertig, die zuerst von N. N. Schiller (Berichte d. Phys.-Math. Ges. d. Univ. Kiew, 1897, Seite 1) gemacht und später von Carathéodory wiederholt wurden.

Aus (2.48) erhalten wir mit (2.47) und (2.46)

$$g(\sigma_1 + \sigma_2, t) = g_1(\sigma_1, t) + g_2(\sigma_2, t).$$

Zur Lösung dieser Funktionalgleichung differenzieren wir sie nach σ_1 und σ_2 und erhalten dann (t bleibt konstant, so daß wir es nicht weiter zu schreiben brauchen):

$$g'(\sigma_1 + \sigma_2) = g'_2(\sigma_2) \text{ und } g'(\sigma_1 + \sigma_2) = g'_1(\sigma_1).$$

Auf diese Weise ergibt sich, daß

$$g'_2(\sigma_2) = g'_1(\sigma_1).$$

Diese Gleichung ist nur dann gültig, wenn die Ableitungen g'_1, g'_2 von σ_1, σ_2 nicht abhängen, also

$$g'_1(\sigma_1) = g'_2(\sigma_2) = g'(\sigma_1 + \sigma_2) = \alpha(t). \tag{2.49}$$

Auf diese Weise ist g' eine reine Funktion der Temperatur. Da (2.49) für je zwei beliebige Systeme gilt, ist $\alpha(t)$ also *eine universelle Funktion der Temperatur t.* Die Formel (2.49) enthält drei Gleichungen, durch deren Auflösung wir erhalten:

$$\begin{aligned} g_1(\sigma_1) &= \alpha(t)\,\sigma_1 + \beta_1(t), \\ g_2(\sigma_2) &= \alpha(t)\,\sigma_2 + \beta_2(t), \\ g\;(\sigma\;) &= \alpha(t)\,\sigma\; + \beta\;(t). \end{aligned} \tag{2.50}$$

Unter Benutzung der Tatsache, daß $g = g_1 + g_2$, haben wir

$$\alpha(t)\,(\sigma_1 + \sigma_2) + \beta(t) = \alpha(t)\,(\sigma_1 + \sigma_2) + \beta_1(t) + \beta_2(t).$$

Hieraus ist ersichtlich, daß die Bedingung

$$\beta(t) = \beta_1(t) + \beta_2(t) \tag{2.50'}$$

erfüllt sein muß.

Durch Einsetzen von $\sigma = \frac{G - \beta}{\alpha}$ in (2.37) erhalten wir (unter Benutzung von (2.48) und (2.50)

$$dQ = dG - \sigma\,dt = dG - \frac{G - \beta}{\alpha}\,dt.$$

Dieser Ausdruck, der die beiden Variablen G, t enthält, besitzt einen integrierenden Faktor. Diesen bezeichnen wir mit $\frac{1}{T}$ (T = integrierender Nenner). Dann wird $\frac{1}{T}\left(dG - \frac{G - \beta}{\alpha}\,dt\right) = dS$ und dS ein vollständiges Differential. Man überzeugt sich leicht, daß dS tatsächlich ein vollständiges Differential darstellt, wenn $T = T(t)$, also *eine Funktion nur von t* ist, so daß

$$\frac{dT}{T} = \frac{dt}{\alpha(t)} \tag{2.51}$$

und

$$T = C \cdot e^{\int_{t_0}^{t} \frac{dt}{\alpha(t)}}. \tag{2.52}$$

Dann ist

$$dS = \frac{dG}{T} - \frac{G\,dT}{T^2} + \beta(t)\frac{dT}{T^2}$$

und

$$S = \frac{G}{T} + \int \beta(t)\frac{dT}{T^2}. \tag{2.53}$$

Da α eine universelle Funktion der Temperatur t ist, stellt auch T eine universelle (d.h. für sämtliche Körper gleiche) Funktion von t dar. Die Größe T bezeichnen wir als Temperatur in der *absoluten thermodynamischen Skala* nach KELVIN.

Wir haben so gezeigt, daß $\frac{1}{T}$ ein integrierender Faktor für dQ ist, so daß

$$dQ = T\,dS. \tag{2.54}$$

Dabei ist S eine Funktion von σ, t, und, da $\sigma = -\frac{\partial F}{\partial t}$ eine Funktion von $a_1, \ldots, a_n$, t ist, stellt auch S eine Funktion des Zustandes des Systems dar, d. h. eine Funktion der äußeren Parameter a_i und der Temperatur t: $S = S(a_1, \ldots, a_n, t)$. Diese Funktion heißt *Entropie* des Körpers.

Wir erhalten also folgendes Ergebnis:

Für einen reversiblen Prozeß ist die Wärmemenge, die das System aufnimmt, gleich der absoluten Temperatur T, multipliziert mit dem Differential der Entropie.

Aufgabe

Zwei ideale Gase mit den verschiedenen spezifischen Wärmen C_{v1} und C_{v2}, jedes in der Menge von einem Mol, sind durch einen adiabatischen, verschiebbaren Kolben getrennt. Es ist zu zeigen, daß bei diesem thermisch nicht einheitlichen System (ein System, dessen Teile im Gleichgewicht verschiedene Temperaturen haben) dQ keinen integrierenden Faktor besitzt. (Beispiel von T. A. AFANASSIEW-EHRENFEST).

Lösung: Unter Benutzung der Zustandsgleichung $pV = RT$ und der Tatsache, daß $p_1 = p_2$ ist (Gleichgewicht), erhalten wir

$$\begin{aligned} dQ &= dQ_1 + dQ_2 = C_{v_1}\,dT_1 + p\,dV_1 + C_{v_2}\,dT_2 + p\,dV_2 \\ &= (C_{v_1} + R)dT_1 + (C_{v_2} + R)dT_2 - \frac{R}{p}(T_1 + T_2)dp. \end{aligned} \tag{1}$$

Auf diese lineare Differentialgleichung wenden wir die Bedingung für die Existenz eines integrierenden Faktors an:

$$X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right) + X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right) + X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right) = 0 \tag{2}$$

worin $x_1 = T_1$, $x_2 = T_2$, $x_3 = p$, $X_1 = (C_{v_1} + R)$, $X_2 = (C_{v_2} + R)$, $X_3 = -\frac{R}{p}(T_1 + T_2)$.

Es ist leicht zu sehen, daß die Bedingung (2) nicht erfüllt ist, da der linke Teil von (2) sich gleich $\frac{R}{p}\left(C_{v_1} - C_{v_2}\right)$ erweist, was voraussetzungsgemäß nicht gleich Null ist.

Das Beispiel zeigt, daß in einem System, dessen einzelne Teile wegen des Vorhandenseins adiabatischer Zwischenwände verschiedene Temperaturen besitzen können, dQ im allgemeinen keinen integrierenden Faktor besitzt.

§ 17. Die Entropie. Die Gleichung von Clausius. Folgerungen aus der Grundgleichung der Thermodynamik reversibler Prozesse für Systeme im Gleichgewichtszustand

Im vorhergehenden Paragraphen haben wir zwei neue Funktionen des Zustandes eines Körpers eingeführt, die Entropie und die absolute Temperatur. Betrachten wir zunächst die Entropie und gehen wir auf die Folgerungen aus ihrer Existenz ein. Unsere Grundgleichung

$$dQ = T\,dS \tag{2.55}$$

können wir ausführlicher schreiben:

$$T\,dS = dU + \sum_{i=1}^{n} A_i\,da_i. \tag{2.56}$$

Das ist der allgemeinste mathematische Ausdruck für den zweiten Hauptsatz bei reversiblen Prozessen. Durch Integration der Gleichung (2.56) erhalten wir als Ausdruck für die Entropie

$$S - S_0 = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dU + \Sigma A_i\,da_i}{T}. \tag{2.57}$$

Die Konstante S_0 hat keinen physikalischen Sinn und hängt davon ab, von welchem Zustand wir ausgehen. Die Entropie ist also nur bis auf eine willkürliche Konstante bestimmt.

Da die Energie U und die äußeren Kräfte A_i für sämtliche physikalisch möglichen Zustände eindeutige, monotone und und endliche Funktionen des Zustandes sind, ist auch für sämtliche Zustände (solange $T \neq 0$) die Entropie S eine eindeutige Funktion der $a_1, a_2 \ldots a_n, T$. Für jeden reversiblen Kreisprozeß ist daher das Integral $\int \frac{dU + \Sigma A_i\,da_i}{T}$ als Integral längs eines geschlossenen Weges über ein vollständiges Differential einer eindeutigen Funktion gleich Null. Für einen geschlossenen reversiblen Prozeß ist also

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \tag{2.58}$$

Diese Beziehung heißt die Gleichung von Clausius.

Ein umkehrbarer adiabatischer Prozeß ist also ein isentropischer Prozeß, der bei einem konstanten Wert der Entropie des Körpers vor sich geht. Aus $dQ = 0$ folgt nämlich, daß $S(a, t) = \text{const.}$ Diese Gleichung stellt eine Fläche (vgl. Abb. 3) in dem $(n + 1)$ — dimensionalen Raum der Koordinaten $a_1, a_2 \ldots a_n, t$ dar. Ein adiabatischer reversibler Prozeß entspricht demnach der Bewegung eines betrachteten Punktes auf einer dieser Flächen. Ohne Verletzung der Bedingungen der adia-

batischen Zustandsänderung kann der Aufpunkt die Fläche nicht verlassen. Diese Tatsache drückt also die Existenz von adiabatisch nicht erreichbaren Zuständen aus. Bei adiabatischen Prozessen sind, von einem gegebenen Zustand aus, sämtliche Zustände nicht erreichbar, die nicht auf derselben isentropischen Fläche liegen.

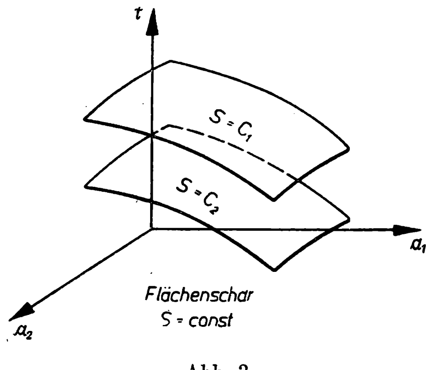


Abb. 3

Aus der Grundgleichung (2.56), die sich auf quasistatische Prozesse bezieht, ergibt sich eine Reihe von Beziehungen, die die Ableitungen der Energie und der äußeren Kräfte miteinander verknüpfen und beliebige Gleichgewichtszustände eines Systems betreffen.

Betrachten wir ein möglichst einfaches System (Gas, Flüssigkeit), dessen Zustand durch einen äußeren Parameter, das Volumen V, sowie seine Temperatur T, die wir in der absoluten KELVINskala messen, bestimmt sei. In diesem Fall hat die Gleichung (2.56) die Form

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right)dV. \tag{2.59}$$

Dieser Ausdruck ist ein vollständiges Differential. Die Bedingung dafür, daß ein Ausdruck ein vollständiges Differential darstellt, gibt

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right)\right] = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\right). \tag{2.60}$$

woraus wir erhalten

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{2.61}$$

Diese Formel ist das Grundresultat bei Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf das betrachtete einfache System im Zustand des Gleichgewichtes.

Wir überlegen uns nun die analogen Folgerungen für den allgemeinen Fall; dazu schreiben wir zunächst die Bedingung dafür hin, daß der Ausdruck für dS (2.56) ein vollständiges Differential ist. Wir haben

$$dS = \frac{1}{T}\left(\sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} + A_i\right) d a_i + \frac{\partial U}{\partial T} d T\right)$$

und können diesen Ausdruck umschreiben in

$$dS = \sum_{i=1}^{n} X_i d a_i + Y d T, \tag{2.62}$$

worin

$$X_i = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} + A_i\right); \qquad Y = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}. \tag{2.63}$$

Die Bedingungen dafür, daß (2.62) ein vollständiges Differential darstellt, gibt zunächst n Gleichungen:

$$\frac{\partial X_i}{\partial T} = \frac{\partial Y}{\partial a_i}; \qquad i = 1, 2, \ldots . n. \tag{2.64}$$

und zweitens $\frac{n(n-1)}{2}$ Gleichungen

$$\frac{\partial X_i}{\partial a_k} = \frac{\partial X_k}{\partial a_i}; \qquad i \neq k; \qquad i, k = 1, 2, \ldots . n. \tag{2.65}$$

Die Gleichungen (2.64) entsprechen der Gleichung (2.61) für den Fall eines äußeren Parameters, und zwar

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_T + A_i = T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right). \tag{2.66}$$

Die Gleichung (2.65) führt auf die Ausdrücke

$$\frac{\partial A_i}{\partial a_k} = \frac{\partial A_k}{\partial a_i}, \tag{2.67}$$

die wir schon im § 14 erhalten hatten.

Als einfachstes Beispiel für die Anwendung der erhaltenen allgemeinen Formeln betrachten wir die Anwendung auf das ideale Gas und leiten den Ausdruck für die Entropie des idealen Gases ab.

Für das ideale Gas haben wir erstens die Zustandsgleichung

$$p V = nRt,$$

worin t die Temperatur des Gasthermometers, n die Zahl der Mole des Gases, R die Gaskonstante für 1 Mol ist, und zweitens das Gesetz von JOULE, daß

$$U = n u(T),$$

worin $u(T)$ die Energie eines Moles des Gases ist. Aus (2.61') erhalten wir unter Berücksichtigung der Zustandsgleichung (aus der $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}\frac{dt}{dT}$ folgt) und der Unabhängigkeit der Energie vom Volumen $\left(\text{d. h. } \frac{\partial U}{\partial V} = 0\right)$,

$$\frac{dt}{t} = \frac{dT}{T}.$$

Wir können also $t_{\text{gas}} = T$ setzen (vgl. § 19).

Durch Anwendung von (2.59) erhalten wir

$$dS = \frac{dU}{T} + p\frac{dV}{T} = \frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} = nc_v\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V},$$

worin c_v die spezifische Wärme pro Mol darstellt.

Es ergibt sich also

$$S = n\int c_v\frac{dT}{T} + nR\ln V.$$

Solange c_v als konstant angesehen werden kann (einatomige Gase), ist

$$S = n(c_v \ln T + R \ln V) + \text{const.} \tag{2.67'}$$

Hierin kann die Integrationskonstante noch von der Zahl n der Mole des Gases abhängen.

Aufgaben

1. Es ist die Entropie eine Gases zu bestimmen, das der VAN DER WAALSschen Gleichung $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ gehorcht, wobei die Temperatur T in dieser Gleichung in der KELVINskala gemessen wird.

Lösung: Unter Benutzung der VAN DER WAALSschen Gleichung finden wir

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v - b}.$$

Unter Benutzung von (2.61) erhalten wir

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v\,\partial T} = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0.$$

$c_v = \frac{\partial U}{\partial T}$ hängt also nur von T ab.

Unter Verwendung von (2.59) finden wir

$$dS = n\left\{c_v\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v-b}\right\}$$

und

$$S = n\left\{\int c_v\frac{dT}{T} + R\ln(v - b)\right\} + \text{const.}$$

2. Es ist die Energie eines Gases zu bestimmen, das der VAN DER WAALSschen Gleichung gehorcht.

Lösung: Unter Benutzung der Resultate der vorigen Aufgabe finden wir

$$\frac{\partial U}{\partial T} = n c_v(T) \qquad \frac{\partial U}{\partial v} = n\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) = \frac{na}{v^2},$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial v} dv = \left(c_v\, dT - \frac{a}{v^2} dv\right) n;$$

$$U = n\left\{\int c_v\, dT - \frac{a}{v}\right\}.$$

3. Unter Annahme, daß die elektrische Polarisation P eines Dielektrikums experimentell als Funktion der Feldstärke E und der Temperatur T bekannt sei, ist der Ausdruck für die Energiedichte U $(E, T,)$ zu errechnen. Die Änderung des spezifischen Volumens ist zu vernachlässigen.

Lösung: Entsprechend dem zweiten Hauptsatz ist für einen umkehrbaren Prozeß $dQ = T\,dS$, worin S die Entropie der betrachteten Volumeneinheit des Dielektrikums darstellt. Auf Grund des Resultates der Aufgabe 1*a*, § 9 erhalten wir $T\,dS = dU - E\,dP$. Durch Auflösung dieser Gleichung nach dS, wobei wir die Variablen E und T als unabhängige Variable behandeln und die Bedingung für die Existenz eines vollständigen Differentials dS benutzen, erhalten wir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T = E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E,$$

woraus folgt

$$U(E, T) = \int_0^E \left\{E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E\right\} dE + U(0, T);$$

hierin ist U $(0, T)$ die Energie des Dielektrikums bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes. Durch Anwendung dieser Formel auf unseren speziellen Fall, in dem

$$P = \frac{\varepsilon(T) - 1}{4\pi} E$$

(ε = Dielektrizitätskonstante), erhalten wir

$$U_{\text{ges}} = U + \frac{E^2}{8\pi} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}\left(1 + \frac{T\,\partial\varepsilon}{\varepsilon\,\partial T}\right) + U(0, T).$$

Für $\varepsilon - 1 = \frac{\text{const}}{T}$, wie es genähert für ein Dipolgas gilt, ist $U_{\text{ges}} = \frac{1}{8\pi}E^2 + U(0, T)$ bzw. $U = U(0, T)$, d. h., die Energiedichte in dem Dielektrikum hängt von der Feldstärke nicht ab.

4. Es ist die Abhängigkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen und konstanter Induktion D von der elektrischen Feldstärke für 1 cm³ eines Dielektri-

kums und für Wasser zu bestimmen und näherungsweise die Differenz der spezifischen Wärme (in Kalorien) für ein Feld von 900 V/cm und dasselbe Dielektrikum ohne Feld auszurechnen.

Für flüssiges Wasser zwischen 0° und 50 °C ist zu benutzen

$$\varepsilon = 88{,}0 - 0{,}350(T - 273) + \beta(T - 273)^2$$

wobei $\beta < 3.10^{-3}$.

Lösung: Unter Benutzung der Lösung der Aufgaben 1 im § 9 und 3 in § 17 haben wir

$$dQ = dU_{\text{ges}} - \frac{E\,dD}{4\pi},$$

$$U_{\text{ges}} = \frac{E^2}{8\pi}\left(\varepsilon + T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right) + U(0, T) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}\left(1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right) + U(0, T),$$

$$C_{v,D} = \left(\frac{\partial U_{\text{ges}}}{\partial T}\right) = -\frac{D^2}{8\pi} T \frac{\partial^2 \frac{1}{\varepsilon}}{\partial T^2} + C_v,$$

worin C_v die spezifische Wärme ohne Feld darstellt, so daß

$$C_{v,D} - C_v = -\frac{E^2}{8\pi}\frac{T}{\varepsilon^2}\frac{\partial^2 \frac{1}{\varepsilon}}{\partial T^2} = \frac{E^2 T}{8\pi\varepsilon^4}\left\{\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial T^2} - \frac{2}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2\right\}.$$

Daher ist

$$C_{v,D} - C_v \approx -\frac{E^2 \cdot 300}{8\pi(80)^4}a,$$

worin a von der Größenordnung 10^{-5} ist, so daß bei $E = 900$ V/cm, also $E = 3$ *CGSE*

$$C_{v,D} - C_v \cong 10^{-5}\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3\cdot\text{grad}} \approx 10^{-3}\,\text{cal}.$$

§ 18. Allgemeine Sätze über die freie Energie

Aus der Formel (2.53)

$$S = \frac{G}{T} + \int\beta(t)\frac{dT}{T^2} = \frac{U - F}{T} + \int\beta\frac{dT}{T^2}$$

ergibt sich, daß die freie Energie F mit der Energie U und der Entropie S durch die Gleichung

$$F = U - TS + T\int\beta(t)\frac{dT}{T^2} \tag{2.68}$$

verbunden ist. Wir müssen nun berücksichtigen, daß die freie Energie F nur bis auf eine additive Funktion der Temperatur bestimmt ist (vgl. § 14). Diese Will-

kürlichkeit in der Bestimmung der freien Energie wollen wir nun beseitigen und die frei wählbare Temperaturfunktion so auswählen, daß in der Gleichung (2.68) das letzte Glied, das nur von der Temperatur abhängt, $T\int \beta \frac{dT}{T^2}$, für alle T verschwindet. Mit anderen Worten, wir müssen $\beta = 0$ setzen, dann erhalten wir an Stelle von (2.68)

$$F = U - TS. \tag{2.69}$$

Diese Gleichung werden wir im folgenden als endgültige Definition der freien Energie ansehen. Aus der Definition ist ersichtlich, daß die freie Energie eine willkürliche lineare Funktion der Temperatur enthält. In die Energie U und die Entropie S gehen nämlich willkürliche additive Konstante C_1, C_2 ein, und das bedeutet, daß die freie Energie F ein Glied $C_1 + C_2T$ enthält. Im allgemeinen wird die freie Energie eines Systems aus der Formel (2.69) bestimmt. Hierzu muß man den Ausdruck für die Energie und außerdem den Ausdruck für die Entropie (nach 2.57) kennen.

Durch Differenzieren des Ausdrucks (2.69) ergibt sich

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Wenn wir hierin TdS aus der Definition der Entropie (2.57) einsetzen, erhalten wir

$$dF = -\sum A_i\, da_i - S\, dT \tag{2.70}$$

Da sämtliche a_i und T unabhängige Variable darstellen, ergibt sich die schon früher abgeleitete Gleichung (2.11):

$$A_i = -\frac{\partial F}{\partial a_i}, \tag{2.71}$$

die die partiellen Ableitungen von F nach den äußeren Parametern a_i (bei konstanter Temperatur) mit den äußeren Kräften A_i in Beziehung setzt; außerdem erhalten wir den Ausdruck für die Entropie als Funktion der freien Energie

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \tag{2.72}$$

(die Ableitung $\frac{\partial F}{\partial T}$ wird hier bei konstanten a_i genommen). Aus (2.69) und (2.72) erhalten wir einen Ausdruck für die Energie als Funktion der freien Energie

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \tag{2.73}$$

Diese Gleichung heißt Gleichung von Gibbs-Helmholtz. Unter anderem ergibt sich aus ihr, daß die freie Energie mit der Gesamtenergie identisch ist, falls sie von der Temperatur nicht abhängt.

Wir bemerken hierzu, daß die Formeln (2.72) und (2.73) sich direkt aus (2.53) und (2.50) ergeben, wenn wir dort $\sigma = -\frac{\partial F}{\partial t}$, T für t, entsprechend (2.51), und $\beta = 0$ setzen.

Wie wir schon früher, in § 16, zeigten, ist die freie Energie gleich der Summe der freien Energien der Teile des Systems. Diese Aussage ist so lange gültig, als die Wechselwirkungsenergie der einzelnen Teile des Systems untereinander vernachlässigt werden kann, insbesondere die Oberflächenenergie (vgl. § 40). Unter dieser Bedingung ergibt sich die oben gemachte Aussage direkt aus der Definition für die freie Energie (2.69), da in diesem Falle die Energie U gleich der Summe der Energien der Teile des Systems und die Entropie S stets gleich der Summe der Entropien der Teile des Systems ist. (Diese Eigenschaft der Entropie wurde schon bei dem Beweis für ihre Existenz benutzt, vgl. (2.58), (2.47′) und (2.50′).)

Wir wenden nun die allgemeine Formel (2.69) auf das ideale Gas an und bestimmen seine freie Energie. In diesem Falle haben wir $U = nu(T)$ und

$$S = n\int c_v \frac{dT}{T} + nR\ln V + b,$$

worin b eine Integrationskonstante ist. Diese Integrationskonstante hängt von V und T nicht ab, kann aber von der Masse des Gases, d. h. von der Zahl seiner Mole, abhängen. Bei der Ableitung (2.67′) wurde die Gleichung (2.59) benutzt, in der als Variable V, T auftraten, während die Zahl der Mole als konstanter Parameter angesehen wurde. Zur Bestimmung der Abhängigkeit von b von n benutzen wir die Tatsache, daß die Entropie S eines Körpers stets gleich der Summe der Entropien seiner Teile ist und folglich bei vorgegebener Temperatur T und Gasdichte $\frac{V}{n}$ proportional n sein muß. Wir führen dazu in den Ausdruck von S das Molekularvolumen v ein; dann wird $V = nv$ und

$$S = n\left\{\int c_v \frac{dT}{T} + R\ln v\right\} + nR\ln n + b.$$

Es ist evident, daß schon das erste Glied, also $n\left\{\int c_v \frac{dT}{T} + R\ln v\right\}$, der vorliegenden Forderung entspricht: bei vorgegebener Dichte $\frac{1}{v}$ ist es proportional n. Auch das Glied $nR\ln n + b$ muß daher einfach proportional n sein, so daß wir setzen können:

$$b + nR\ln n = n\beta,$$

worin β eine Konstante ist, die von n nicht abhängt. Es ergibt sich also

$$S = n\left\{\int c_v \frac{dT}{T} + R\ln v + \beta\right\}. \tag{2.73′}$$

Durch Einsetzen von $U = nu(T) = n\int c_v\, dT$ und des Ausdrucks (2.73′) in (2.69) erhalten wir für die freie Energie des idealen Gases

$$F = U - TS = n\left\{u(T) - T\int \frac{du(T)}{T} - RT\ln v - \beta T\right\} =$$

$$= n\left\{\int c_v\, dT \int c_v \frac{dT}{T} - RT\ln v - \beta T\right\}. \tag{2.73″}$$

Es ist nun zu beachten, daß dieser Ausdruck zwei unbestimmte Konstante enthält, und zwar β und die Konstante, die in der Energie auftritt; wir haben sie nicht explizit eingeführt, indem wir die untere Grenze des Integrals $\int c_v\, d\, T$ unbestimmt ließen.

Aufgaben

1. Es ist die freie Energie eines Gases zu bestimmen, das der Gleichung von VAN DER WAALS gehorcht.

Antwort: $F = n \left\{ \int c_v\, d\, T - T \int \frac{c_v\, d\, T}{T} - \frac{a}{v} - R\, T \ln (v - b) + C_1 T + C_2 \right\}.$

2. Es ist die freie Energie, die Energie und die Entropie eines festen Körpers zu bestimmen, der dem HOOKEschen Gesetz bei temperaturabhängigem Elastizitätskoeffizienten folgt.

Antwort: Für die Volumeneinheit ist

$$F = F_0\,(T) + \frac{M(T)}{2}\lambda^2,$$

worin $M\ (T)$ den Elastizitätsmodul und λ die Deformation bedeuten.

$$U = U_0\,(T) + \frac{\lambda^2}{2}\left(M - T\frac{\partial M}{\partial T}\right),$$

$$S = S_0\,(T) - \frac{\lambda^2}{2}\,\frac{\partial M}{\partial T},$$

mit

$$U_0 = F_0 - T\,\frac{\partial F_0}{\partial T};\ S_0 = -\,\frac{\partial F_0}{\partial T}.$$

3. Für ein Mol eines Gases, das der VAN DER WAALSschen Gleichung gehorcht, ist die Arbeit für die isotherme Dilatation zu berechnen.

Lösung: Durch Benutzung des Ausdrucks für die freie Energie eines Gases, das der VAN DER WAALSschen Gleichung gehorcht (Aufgabe 1), erhalten wir

$$W = F_1 - F_2 = n\left\{ a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) + R\,T \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \right\},$$

worin v_1 bzw v_2 das ursprüngliche und das im Endzustand vorhandene Molvolumen bedeuten.

§ 19. Die absolute thermodynamische Temperaturskala

Wie wir sahen, ergibt sich aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Möglichkeit, eine Temperaturskala einzuführen, die absolute thermodynamische Temperaturskala oder KELVINskala genannt wird. Die Berechtigung für die Bezeichnung absolute Skala ergibt sich daraus, daß diese Skala grundsätzlich nicht mit der Auswahl irgendeines Thermometerkörpers zusammenhängt. Wir betrachten nun die Eigenschaften dieser Temperaturskala.

Die absolute Temperatur (wir werden unter diesem Ausdruck stets die Temperatur in der KELVINskala verstehen) kann ihr Vorzeichen nicht ändern, und wir werden sie

stets als positiv rechnen. Dies ergibt sich sofort aus der Formel (2.52), die zur Einführung der absoluten Temperatur diente. Aus dieser Formel ergibt sich nämlich, daß

$$\frac{T}{T_0} = e^{\int\limits_{t_0}^{t} \frac{dt}{\alpha(t)}} \tag{2.74}$$

Der rechte Teil dieses Ausdrucks ist eine Exponentialfunktion und deswegen stets eine positive Größe. T und T_0 haben daher gleiches Vorzeichen. Wenn wir die willkürliche Konstante T_0 als positiv annehmen (was stets möglich ist und keinen Einfluß auf die physikalischen Resultate hat), dann ist auch T stets positiv.

Um irgendeine Temperaturskala als „richtig" anzusehen, müssen wir überzeugt sein, daß *stärker erwärmten* Körpern auch höhere Temperaturen entsprechen. Dieser Aussage legen wir folgenden Sinn bei (vgl. § 7): Bei Erhöhung der Temperatur vergrößert sich die Energie des Systems. Diese Aussage ist vermöge der Überlegungen des § 7 gleichbedeutend mit der Aussage, daß die spezifische Wärme, gemessen in der betrachteten Temperaturskala, eine positive Größe ist. Wir müssen daher *annehmen*, daß die spezifischen Wärmen, die wir in der absoluten Skala nach KELVIN messen, positive Größen sind, also

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i} > 0 \tag{2.75}$$

(In Zukunft werden wir unter spezifischen Wärmen stets spezifische Wärmen in der Skala nach KELVIN verstehen.) Wir bemerken hierzu, daß in der statistischen Thermodynamik sich diese Forderung aus ihren allgemeinen Prinzipien ergibt.

Wir werden nunmehr die Beziehung zwischen der absoluten Temperaturskala und anderen Skalen der Temperatur herstellen, insbesondere mit der Skala des Gasthermometers.

Als Thermometerkörper benutzen wir ein ideales Gas, d. h. einen Körper, der erstens dem Gesetz von BOYLE-MARIOTTE und zweitens dem Gesetz von JOULE gehorcht. Um festzustellen, ob ein von uns ausgewählter Körper diesen Gesetzen gehorcht, muß man offenbar nur in der Lage sein, die Gleichheit von Temperaturen feststellen zu können. Irgendeine Skala ist dazu nicht nötig. Wir können daher das Gesetz von BOYLE-MARIOTTE benutzen, das aussagt, daß bei konstanter Temperatur das Produkt pV für eine definierte Masse unseres Gases konstant ist, und die Temperatur in der Skala des idealen Gases, t_{gas}, als eine Größe bestimmen, die diesem Produkt proportional ist:

$$pV = R\,t_{gas}\,. \tag{2.76}$$

(Es ist klar, daß die Proportionalität von pV mit der Gastemperatur kein neues physikalisches Gesetz darstellt, sondern die Definition dieser Skala. Der Sinn der Versuche von GAY-LUSSAC zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Ausdehnung der Gase besteht in dem Vergleich der Skalen des Gasthermometers und des Quecksilberthermometers.)

Um eine Beziehung zwischen dieser Temperatur t_{gas} in der Skala des idealen Gases mit der absoluten Temperatur T in der KELVINskala herzustellen, benutzen wir die Gleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{2.77}$$

die sich aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ergibt. Nach dem Gesetz von JOULE

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t = 0 \tag{2.78}$$

und wegen $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t$ ist auch

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{2.79}$$

Aus dem Gesetz von BOYLE-MARIOTTE folgt, daß

$$V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R\frac{d\,t_{gas}}{d\,T}. \tag{2.80}$$

Durch Einsetzen von (2.80), (2.79) und (2.76) in (2.77) erhalten wir

$$\frac{dT}{T} = \frac{d\,t_{gas}}{t_{gas}}, \tag{2.81}$$

aus der sich durch Integration ergibt

$$T = t_{gas} \cdot \text{const} \tag{2.82}$$

Die absolute Temperaturskala nach KELVIN stimmt daher bis auf einen konstanten Faktor mit der Skala des Gasthermometers überein. Den konstanten Faktor können wir (und werden wir) gleich 1 annehmen, wenn wir für beide Skalen den gleichen Maßstab benutzen: Grad Celsius (d. h. rechnen, daß der Schmelzpunkt und der Siedepunkt des Wassers bei normalem Druck sich um 100 Grad unterscheiden).

Als Thermometer, das seine Anzeigen in der absoluten Skala nach KELVIN gibt, können wir also das Gasthermometer benutzen. Prinzipiell allerdings wäre es möglich, *jeden beliebigen Körper* dazu zu verwenden. Dies ergibt sich aus der Formel (2.77), die $\left(\text{unter Berücksichtigung von } \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial p}{\partial t}\frac{dt}{dT}\right)$ sich in folgender Weise umformen läßt:

$$\frac{dt}{d\ln T} = \frac{\frac{\partial U}{\partial V} + p}{\frac{\partial p}{\partial t}} \tag{2.83}$$

Sämtliche Größen, die auf der rechten Seite dieser Formel stehen, können grundsätzlich experimentell bestimmt werden. Dazu muß man eine absolute Skala der Temperatur besitzen; zur Messung von $\frac{\partial U}{\partial V}$ braucht man nur in der Lage zu sein, die Konstanz einer Temperatur feststellen zu können, zur Bestimmung von $\frac{\partial p}{\partial t}$ benötigt man eine beliebige Temperaturskala, die wir gerade nach KELVIN einteilen wollen.

Aus der Messung dieser Größen erhalten wir nach (2.83) den Wert für $\frac{dt}{d \ln T}$ und durch Integration dieses Ausdrucks die Abhängigkeit zwischen t und T.

Um in der Praxis die absolute Temperaturskala aufzustellen, müssen zunächst die absoluten Temperaturen einer Reihe von Fixpunkten bestimmt werden (Temperaturen des Siedepunktes, bzw. Schmelzpunktes, bestimmter Substanzen usw.). Mit Hilfe dieser Punkte werden Thermometer in der absoluten Skala geeicht. Von 4 . . . . . . 1500° K benutzt man dazu das Gasthermometer (im Bereich der hohen Temperaturen wird Wasserstoff und Stickstoff benutzt, im Bereich niedriger Temperaturen Helium). Außerhalb dieses Temperaturbereiches benutzt man: a) optische Methoden (im Bereich hoher Temperaturen), die auf die Strahlungsgesetze zurückzuführen sind, b) die Abhängigkeit magnetischer Eigenschaften der Körper von der Temperatur (im Bereich $T < 4°$).

§ 20 Der CARNOTsche Kreisprozeß

In der Geschichte der Thermodynamik hat die Untersuchung der Eigenschaften eines speziellen Kreisprozesses, des CARNOTschen, eine besondere Rolle gespielt.

Als CARNOTscher Prozeß wird ein umkehrbarer Kreisprozeß bezeichnet, der aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Anteilen besteht (vgl. Abb. 4). Solch ein Kreisprozeß gehört zu den einfachsten, die man sich denken kann; zu Zeiten CARNOTS (1827) stellte er ein geeignetes Arbeitschema für die damals verwendeten Wärmekraftmaschinen dar (Kolbendampfmaschinen). Die Bedeutung der Folgerungen, die sich aus dem CARNOTschen Prozeß ergeben (und die wir aus den bereits abgeleiteten allgemeinen thermodynamischen Beziehungen erhalten), ist jedoch weit größer; insbesondere besitzt der CARNOTsche Prozeß als Schema einer Kraftmaschine einige besonders günstige Eigenschaften.

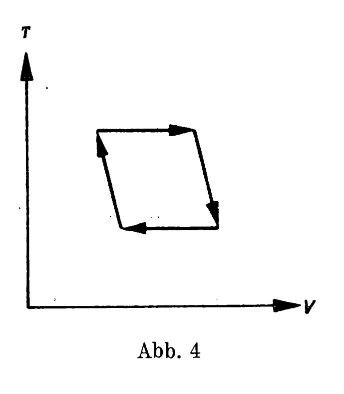


Abb. 4

In Figur 4 ist der CARNOTsche Prozeß für zwei Werte der Variablen V, T dargestellt. In Fällen, in denen die Zahl der äußeren Parameter größer als 2 ist, der Zustand des Systems daher in einem Raum mit den Koordinaten $T, a_1 \ldots a_n$ dargestellt werden muß, besteht der CARNOT-Prozeß aus zwei Kurvenstücken zweier isothermer Flächen $T = T_1$ und $T = T_2$ sowie zwei Kurvenabschnitten (Adiabaten), die auf zwei isentropischen Flächen liegen und jeweils die Enden der isothermen Kurvenstücke verbinden (den Fall von zwei äußeren Parametern vgl. Abb. 5).

Als „Wirkungsgrad“[1]) des Prozesses bezeichnet man die Größe

$$\eta = \frac{W}{Q_2}, \tag{2.84}$$

[1]) Der Ausdruck ist unglücklich gewählt. Ohne Widerspruch zu dem Gesetz von der Erhaltung der Energie kann η größer als 1 werden.

worin W die Arbeit, die das System auf einen vollen Umlauf leistet, und Q_2 die von dem System aufgenommene Wärmemenge (Summe der positiven dQ) bezeichnet.

Für den CARNOTschen Prozeß ist Q_2 die Wärmemenge, die das System auf der Isothermen $T = T_2$ aufnimmt. (Wir nehmen an, daß $t_2 > t_1$).

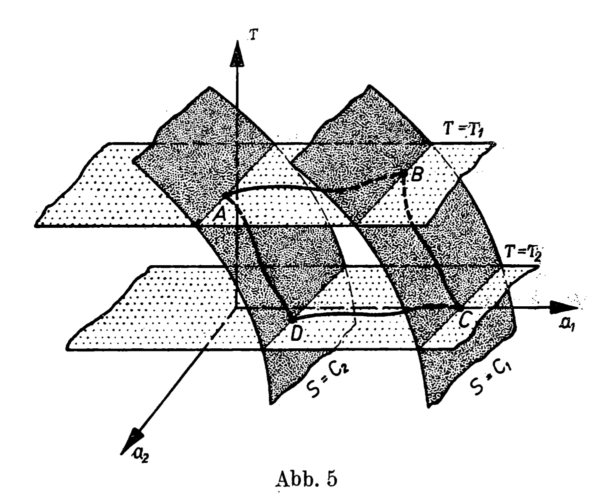


Abb. 5

Wir berechnen nunmehr den Wert für den Wirkungsgrad des CARNOTschen Prozesses. Dazu benutzen wir die Gleichung von CLAUSIUS

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \tag{2.85}$$

Beim CARNOT-Prozeß erstreckt sich das Integral über die 4 Kurvenstücke, zwei Isothermen und zwei Adiabaten. Da auf den Adiabaten $dQ = 0$, bleiben die beiden Integrale längs der Isothermen übrig, auf denen $T = \text{const}$, so daß wir erhalten:

$$\frac{\int_1 dQ}{T_1} + \frac{\int_2 dQ}{T_2} = 0; \quad T_2 > T_1 \tag{2.86}$$

Wir bezeichnen mit $Q_2 = \int_2 dQ$ die Wärmemenge, die bei der Temperatur T_2 aufgenommen wird, und mit $Q_1 = -\int_1 dQ$ diejenige, die das System bei der Temperatur T_1 abgibt. Es ist also

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{2.87}$$

Daraus folgt

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{2.88}$$

und, da $W = Q_2 - Q_1$:

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{2.89}$$

Aus dieser Formel ergibt sich das Theorem von CARNOT: Der Wirkungsgrad des CARNOTschen Prozesses hängt nur von den Temperaturen des heißen und des kalten Wärmeresevoirs ab, nicht aber von der Art und Weise, wie der Prozeß verwirklicht wird, insbesondere auch nicht von der verwendeten Substanz, und ergibt sich aus Formel (2.89).

Die Gleichung (2.88) zeigt, daß das Verhältnis der absoluten Temperaturen zweier Körper gleich dem Verhältnis der von diesen Körpern aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen ist, wenn diese Körper als heiße bzw. kalte Reservoire im CARNOT-Prozeß benutzt werden. Dieser Tatbestand kann zur einfachen Bestimmung der absoluten Temperatur nach KELVIN dienen.

Unter Verwendung der CLAUSIUSschen Gleichung läßt sich folgendes Theorem beweisen:

Wenn wir einen beliebigen umkehrbaren Kreisprozeß haben, bei dem die Maximaltemperatur des Systems, bei der es Wärme aufnimmt (in der absoluten Skala), T_M beträgt, die Minimaltemperatur bei der Wärmeabgabe dagegen T_m, dann ist der „Wirkungsgrad" η dieses Prozesses geringer als der Wirkungsgrad des entsprechenden CARNOT-Prozesses, der zwischen den Temperaturen T_M und T_m verläuft:

$$\eta < \frac{T_M - T_m}{T_M}. \tag{2.90}$$

Beweis: Der Wirkungsgrad des betrachteten Kreisprozesses ist

$$\eta = \frac{W}{Q_P},$$

wobei

$$Q_P = \int_P dQ = \int_P |dQ|,$$

wobei der Index P bedeutet, daß das Integral über den Teil des Prozesses zu erstrecken ist, auf dem $dQ > 0$.

Die Arbeit W längs des Kreisprozesses (der Index N bedeutet, daß das Integral über den Teil des Prozesses zu erstrecken ist, auf dem $dQ < 0$) ist:

$$W = \int dQ = \int_P dQ + \int_N dQ = Q_P - \int_N |dQ| = Q_P - Q_N. \tag{2.91}$$

Die Gleichung von CLAUSIUS können wir in der Form schreiben:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_P \frac{dQ}{T} + \int_N \frac{dQ}{T} = \int_P \frac{|dQ|}{T} - \int_N \frac{|dQ|}{T} = 0, \tag{2.92}$$

dagegen ist

$$\int_P \frac{|dQ|}{T} \geq \frac{\int_P |dQ|}{T_M} = \frac{Q_P}{T_M}; \qquad \int_N \frac{|dQ|}{T} \leq \frac{\int_N |dQ|}{T_m} = \frac{Q_N}{T_m}. \tag{2.93}$$

worin T_M die Maximaltemperatur des „positiven" Teiles P des Prozesses ist, T_m dagegen die Minimaltemperatur des „negativen" Teiles N. Aus (2.91) und (2.93) ergibt sich also

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{Q_P}{T_M} \leq \frac{Q_N}{T_m}; \qquad \frac{Q_N}{Q_P} \geq \frac{T_m}{T_M} \\ &\eta = \frac{W}{Q_P} = \frac{Q_P - Q_N}{Q_P} = 1 - \frac{Q_N}{Q_P} \leq \frac{T_M - T_m}{T_M}, \end{aligned}\right. \tag{2.94}$$

womit das Theorem bewiesen ist.

§ 21. Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz für die umkehrbaren Prozesse, Dilatation und Erwärmung von Gasen und Flüssigkeiten

Gleichung (2.61), die sich aus dem zweiten Hauptsatz ergibt, benutzen wir zur Umwandlung des Ausdrucks (1.49) für die Wärmemenge, die ein Gas oder eine Flüssigkeit bei reversibler Dilatation und Erwärmung aufnehmen:

$$dQ = dU + p\,dV = C_v\,dT + \left(\frac{\partial U}{dV}\right)_T + p\,dV. \tag{2.95}$$

Indem wir, entsprechend (2.61), $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$ durch $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ersetzen, erhalten wir

$$dQ = C_v\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \tag{2.96}$$

Unter Benutzung der Gleichung (2.61) können wir außerdem die Formeln, die die spezifischen Wärmen C_p und C_v miteinander in Beziehung setzen, umformen. Unter Benutzung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik fanden wir die Beziehung (1.53):

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.97}$$

und durch Anwendung von (2.61) erhalten wir

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{2.98}$$

Diese Formel läßt sich weiter umwandeln unter Benutzung von [1]).

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1 \tag{2.99}$$

---

[1]) Diese Identität erhält man aus

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT,$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp,$$

und

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{dV}\right)_p dV$$

durch Eliminieren von dp, dV und dT.

Wir erhalten dann:

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{V.T.\alpha^2}{\beta}. \tag{2.100}$$

Hierbei werden die Bezeichnungen

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \qquad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

eingeführt, α der Wärmeausdehnungskoeffizient für das Volumen, β die Kompressibilität.

Wir benutzen die Tatsache, die später (§ 35) abgeleitet wird, daß stets

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0. \tag{2.101}$$

Infolgedessen ist auch immer

$$C_p \geq C_v. \tag{2.102}$$

Formel (2.100) erlaubt, die spezifischen Wärmen C_p und C_v ineinander umzurechnen, da auf der rechten Seite der Formel experimentell bestimmbare Größen stehen, die auch in den Tabellen der physikalischen Konstanten angegeben werden.

Die Ergebnisse, die sich aus Formel (2.61) ergeben, wollen wir nun auf den reversiblen adiabatischen Prozeß anwenden. Zufolge (2.96) können wir die Gleichung für die Adiabate $dQ = 0$ in folgender Form schreiben:

$$C_v\, dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = 0 \tag{2.103}$$

Bei Ausdehnung eines Gases um dV tritt eine Temperaturänderung

$$dT = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_v}\, dV \tag{2.104}$$

ein. Da

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\alpha}{\beta} \tag{2.105}$$

ist, ergibt sich:

$$dT = -\frac{T\alpha}{\beta C_v}\, dV. \tag{2.106}$$

Das Vorzeichen für die Temperaturänderung bei adiabatischer Kompression stimmt daher mit dem Vorzeichen für den Wärmeausdehnungskoeffizienten überein. Für Wasser ändert α bei 4° C sein Vorzeichen (zwischen 0 und 4° C ist α negativ), da in diesem Bereich das Wasser sich bei Kompression abkühlt und nicht erwärmt, wie es bei gewöhnlichen Gasen und Flüssigkeiten sein sollte.

Unter Benutzung des reversiblen adiabatischen Prozesses und der Formel (2.103) ergibt sich eine Möglichkeit für die Eichung der Temperaturskala nach KELVIN. Es sei zunächst t' die Temperatur in irgendeiner beliebigen Skala, so daß

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial t'}\right)_V \frac{\partial t'}{\partial T} \tag{2.107}$$

und

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \widetilde{C}_v' \frac{dt'}{dT} \tag{2.108}$$

mit $\widetilde{C}_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t'}\right)_V$. Aus (2.103) erhalten wir:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{\frac{\partial p}{dt'}}{\widetilde{C}_v} dV. \tag{2.109}$$

Die Größen auf der rechten Seite dieser Formel werden experimentell bestimmt; die Temperatur ergibt sich dabei in der Skala der t'. Außerdem läßt sich experimentell die Temperaturänderung dt' (in der Skala der t') bestimmen, die sich bei adiabatischer Änderung des Volumens um dV ergibt. Die der Änderung dt' entsprechende Größe $\frac{\partial T}{T}$ ergibt sich aus Formel (2.109).

Aufgaben

1. Kann für Wasser die Gleichung $C_p = C_v$ erfüllt sein?

Antwort: ja, bei 4° C.

Anleitung: Es ist die Beziehung $c_p - c_v = \frac{T\alpha^2 v}{\beta}$ zu benutzen, wo α der Koeffizient der Volumenausdehnung, β die isotherme Kompressibilität ist.

2. Für einen Körper, der der Gleichung von VAN DER WAALS gehorcht, ist die Differenz $c_p - c_v$ zu berechnen. Für ein verdünntes Gas, das dieser Zustandsgleichung gehorcht, ist die gesuchte Differenz durch p und T auszudrücken.

Lösung: Unter Benutzung von (2.98) und (2.99) haben wir

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

und aus der Zustandsgleichung in der Form

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

finden wir die Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v-b}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}.$$

Daraus ergibt sich

$$c_p - c_v = \frac{R}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{v^3 RT}}.$$

Für ein verdünntes Gas erhalten wir unter Vernachlässigung von höheren Potenzen von $\frac{1}{v}$:

$$c_p - c_v = R\left(1 + \frac{2ap}{R^2 T^2}\right).$$

3. Es ist die Abhängigkeit zwischen C_p, dem Koeffizienten der Volumenausdehnung $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ und dem sogenannten „adiabatischen Temperaturkoeffizienten“ $\chi = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ abzuleiten. (Er bestimmt sich aus der Abkühlung bei der reversiblen adiabatischen Dilatation.)

Lösung: Aus dem Vergleich der Größen $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ und $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ sehen wir, daß es zweckmäßig ist, die erste von ihnen in dieselben Variablen wie die restlichen zwei umzuschreiben, d. h. in T, p. Mit Hilfe der Beziehung $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -1$ erhalten wir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{C_p}.$$

Die Bedingung für die Existenz eines vollständigen Differentials $d\Phi = -S\,dT + V\,dp$, also $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ gibt schließlich

$$\chi \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{TV\alpha}{C_p}.$$

4. Es ist die Entropieänderung eines Körpers bei seiner Dilatation bei konstantem Druck zu bestimmen.

Lösung: Wir haben:

$$(dS)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV.$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p$; $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha$, erhalten wir:

$$(dS)_p = \frac{C_p}{TV\alpha}\,dV.$$

Das Vorzeichen dieses Ausdrucks hängt von dem Vorzeichen für α ab.

5. Es ist die Wärme zu berechnen, die ein elastischer Stab mit einem temperaturabhängigen Elastizitätsmodul bei isothermer Dehnung aufnimmt.

Antwort:

$$dQ = -TlS\frac{\partial M}{\partial T}\lambda\, d\lambda,$$

worin $\lambda = \frac{\Delta l}{l}$ die Deformation, M den Elastizitätsmodul, S den Querschnitt, l die Länge des Stabes bedeuten.

6. Für denselben Stab ist die Temperaturänderung bei adiabatischer Dehnung zu berechnen.

Antwort:
$$dT = -\frac{TlS}{C_\lambda}\frac{\partial M}{\partial T}d\lambda.$$

7. Für denselben Stab ist die spezifische Wärme bei konstanter Deformation (C_λ) und bei konstanter Spannung (C_σ) zu berechnen.

Antwort:

$$C_\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_\lambda;$$

$$C_\sigma = \left(\frac{\partial(U - \sigma\lambda lS)}{\partial T}\right)_\sigma;$$

$$C_\sigma - C_\lambda = -TlS\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_\sigma\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_\lambda.$$

8. Es ist der Wärmeeffekt der isothermen Polarisation (bei Anwachsen des Feldes von Null auf E) für die Einheit des Volumens eines Dielektrikums zu berechnen, unter Vernachlässigung der Änderung des spezifischen Volumens und der Annahme, daß $P = \frac{\varepsilon(T) - 1}{4\pi}E$.

Lösung: Wir schreiben

$$dQ = dU - E\,dP$$

(vgl. Aufgabe 1, § 9) in den Variablen E, T (Formel 1 der Aufgabe 3, § 17), dies gibt unmittelbar

$$dQ = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE.$$

Durch Einsetzen der allgemeinen Beziehung $P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}E$ und Integration über E von 0 bis E erhalten wir:

$$Q = \frac{E^2}{8\pi}T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}.$$

In unserem speziellen Falle, in dem $\varepsilon - 1 = \frac{\text{const}}{T}$ ist, haben wir

$$Q = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi}E^2 = -\frac{1}{2}PE.$$

Wir sehen, daß für $\frac{d\varepsilon}{dT} < 0$ ein Dielektrikum, das einer isothermen Polarisation unterworfen wird, Wärme abgibt.

9. Für ein Dielektrikum im elektrischen Felde ist die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Feld, C_E, und konstanter Induktion, C_D, zu berechnen, wobei das Volumen in beiden Fällen konstant sein soll (C_E gibt die spezifische Wärme eines Dielektrikums, das sich in einem Kondensator befindet, der von einem Element konstanter EMK gespeist wird, C_D die spezifische Wärme in einem Kondensator bei konstanter Ladung auf den Belegungen).

Lösung: Indem wir dQ in die Variablen (D, T) umschreiben, ergibt sich für die Volumeneinheit

$$dQ = dU_{\text{ges}} - \frac{E\,dD}{4\pi},$$

$$C_D = \left(\frac{\partial U_{\text{ges}}}{\partial T}\right)_D,$$

$$C_E = \left(\frac{\partial U_{\text{ges}}}{\partial T}\right)_D + \left\{\left(\frac{\partial U_{\text{ges}}}{\partial D}\right)_T - \frac{E}{4\pi}\right\}\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E.$$

Aus (2.66) ergibt sich, wenn wir $a = D$, $A = -\frac{1}{4\pi}E$ setzen,

$$\frac{\partial U_{\text{ges}}}{\partial D} - \frac{1}{4\pi}E = -\frac{T}{4\pi}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D.$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $D = \varepsilon(T)\,E$, haben wir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D = \frac{D\,\partial\frac{1}{\varepsilon}}{\partial T} = -\frac{E}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T},$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = E\frac{\partial\varepsilon}{\partial T},$$

so daß

$$C_E - C_D = \frac{TE^2}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2.$$

10. Ein fester Stab, dessen Masse wir vernachlässigen können, besitzt die Länge l und dreht sich, mit der Masse m an einem Ende belastet, frei um eine Achse, die durch das andere Ende, senkrecht zu dem Stabe, verläuft. Das System nimmt in der Zeiteinheit die Wärmemenge q auf. Es ist die Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit ω, der Länge der Stange, sowie der Temperatur T von der Zeit t zu bestimmen. Folgende Größen sind gegeben: Die spezifischen Wärmen des Stabes C_l und C_σ (bei konstanter Länge und konstanter Dehnung), der lineare Ausdehnungskoeffizient α, der Elastizitätskoeffizient M und der Querschnitt S des Stabes.

Lösung: Die Energie des Systems setzt sich aus der inneren Energie $U_i(l, T)$ des Stabes und der kinetischen Energie des Gewichtes $\frac{ml^2\omega^2}{2}$ zusammen; der erste Hauptsatz erhält daher die Form

$$q\,dt \equiv dQ = d\left[U_i(l, T) + \frac{ml^2\omega^2}{2}\right]. \tag{1}$$

Aus dem Gesetz von der Erhaltung des Drehimpulses ergibt sich

$$l^2\omega = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad \frac{2\,dl}{l} + \frac{d\omega}{\omega} = 0. \tag{2}$$

Mit Hilfe von (2) und nach Einführung der Zentrifugalkraft $\sigma S = m\omega^2 l$ und der spezifischen Wärme $C_l = \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_l$ schreiben wir (1) in der Form

$$dQ = \left\{\left(\frac{\partial U_i}{\partial l}\right)_T - \sigma S\right\} dl + C_l\,dT. \tag{3}$$

Aus dem 2. Hauptsatz (der Existenz eines vollständigen Differentials $\frac{dQ}{T}$) erhalten wir unmittelbar

$$\left(\frac{\partial U_i}{\partial l}\right)_T - \sigma S = -TS\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_l. \tag{4}$$

Aus der Beziehung $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_l \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_\sigma \left(\frac{\partial l}{\partial \sigma}\right)_T = -1$ erhalten wir die Größe $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_l$, und mit $a = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\sigma$, $\frac{S}{M} = \frac{}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial \sigma}\right)_T$ ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_l = -\frac{aM}{S}. \tag{5}$$

Aus dem ersten Hauptsatz, geschrieben in den Variablen $(T, \sigma,)$ ergibt sich

$$C_\sigma \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_\sigma = C_l + \left\{\left(\frac{\partial U_i}{\partial l}\right)_T - \sigma S\right\} la,$$

d. h. infolge (4) und (5):

$$C_\sigma = C_l + TM\,a^2 lS \tag{6}$$

Aus den 3 Gleichungen mit den 4 Unbekannten $dT, d\sigma, dl, d\omega$:

$$2\frac{dl}{l} + \frac{d\omega}{\omega} = 0,$$

$$d\sigma = \frac{m}{S}\,d(\omega^2 l);$$

$$dl = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\sigma dT + \left(\frac{\partial l}{\partial \sigma}\right)_T d\sigma = la\,dT + \frac{lS}{M}\,d\sigma$$

erhalten wir:

$$dl\left(1 + \frac{3m\omega^2 l}{MS}\right) = la\,dT. \tag{7}$$

Durch Umformung von (3) entsprechend den Formeln (4), (5), (6) und (7) ergibt sich schließlich:

$$(8) \qquad dT = \frac{q\,dt}{C_l + \dfrac{a^2\,TMlS}{1+\dfrac{3m\omega^2 l}{MS}}} = \frac{q\,dt}{C_\sigma - \dfrac{3(a\omega l)^2 mT}{1+\dfrac{3m\omega^2 l}{MS}}},$$

$$(9) \qquad dl = \frac{q\,dt\,la}{\left(1+\dfrac{3mw^2 l}{MS}\right)C_l + a^2\,TMlS} = \frac{q\,dt\,la}{\left(1+\dfrac{3m\omega^2 l}{MS}\right)C_\sigma - 3(a\omega l)^2 mT},$$

$$(10) \qquad \frac{d\omega}{\omega} = -\frac{2a\,q\,dt}{\left(1+\dfrac{3m\omega^2 l}{MS}\right)C_l + a^2\,TMlS} = -\frac{2a\,q\,dt}{\left(1+\dfrac{3m\omega^2 l}{MS}\right)C_\sigma - 3(a\omega l)^2 mT}.$$

Wir bemerken, daß für $\omega \to 0$ die spezifische Wärme $\frac{dQ}{dT}$ des Stabes, wie es der Fall sein muß, nach C_σ konvergiert. Im Grenzfall $\omega \to \infty$ geht die spezifische Wärme nach C_l.

§ 22 Zusammenhang des JOULE-THOMSON-Effektes mit der Zustandsgleichung. Anwendung des Effektes bei der Abkühlung von Gasen

Die Abkühlung, die sich bei der adiabatischen umkehrbaren Dilatation eines Gases ergibt, wird zur Herstellung niedriger Temperaturen ausgenutzt (Verfahren nach KAPITZA). Diese Methode eignet sich auch für die Anwendung idealer Gase. Bisher stellt allerdings die Hauptmethode zur Herstellung niedriger Temperaturen ein Verfahren dar, das auf Grund des JOULE-THOMSON-Prozesses (vgl. § 12) nur kleine Temperaturänderungen vermöge der Abweichungen der Gase vom idealen Zustande erreichen läßt.

Der Prozeß von JOULE-THOMSON ist ein adiabatischer, nicht umkehrbarer Prozeß. Wie in § 12 gezeigt wurde, wird die Temperaturänderung ΔT, die bei dem JOULE-THOMSON-Prozeß infolge einer Druckänderung Δp erhalten wird, durch den Ausdruck

$$\Delta T = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}{c_p}\Delta p \tag{2.110}$$

gegeben. Zur Umformung dieses Ausdrucks benutzen wir die Formel (2.61), die wir in den Variablen T und p schreiben. Dabei ist es bequem, die Enthalpie zu benutzen (Wärmefunktion).

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(H-pV)}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - p \tag{2.111}$$

und, wegen (2.99),

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.112}$$

erhalten wir durch Einsetzen dieser Ausdrücke in (2.61):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{2.113}$$

Wir bemerken dazu, daß man diese Gleichung unter Benutzung der allgemeinen Beziehung (2.66) in der Form

$$\frac{\partial U^*}{\partial a} + A = T\frac{\partial A}{\partial T} \tag{2.114}$$

direkt hinschreiben kann, wenn man darin in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des § 10 $a = p$, $A = -V$ einsetzt und berücksichtigt, daß die Energie U^* jetzt die potentielle Energie des Gewichtes einschließt und gleich der Enthalpie H ist.

Wenn wir in (2.110) die Ableitung $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T$ der Enthalpie für die Masseneinheit entsprechend (2.113) durch $v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ersetzen, erhalten wir für die Temperaturänderung bei dem Prozeß von Joule

$$\Delta T = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}\,\Delta p = \frac{T^2}{c_p}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right)\right]_p \Delta p. \tag{2.115}$$

Es ist evident, daß im Falle der Anwendbarkeit der Zustandsgleichung des idealen Gases, $pv = RT$, auch $\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$ und $\left(\frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T}\right)_p = 0$ ist, d. h., für das ideale Gas ist im Joule-Thomson-Versuch ΔT 0. Für das nichtideale Gas gibt der Joule-Thomson-Prozeß entweder Erniedrigung oder Erhöhung der Temperatur. Für Wasserstoff ist bei Zimmertemperatur $\left(\frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T}\right)_p < 0$, es ergibt sich also eine Temperaturerhöhung, bei niedrigen Temperaturen ist $\left(\frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T}\right) > 0$, und die Temperatur erniedrigt sich. Die Formel (2.115) für den Temperatureffekt im Joule-Prozeß läßt sich mit der Temperaturänderung bei dem reversiblen, adiabatischen Prozeß der Dilatation vergleichen. Hierzu schreiben wir die den adiabatischen reversiblen Prozeß beschreibende Formel (2.104) in denselben Variablen p, T, wie Formel (2.115) für den Joule-Prozeß. Am einfachsten erreichen wir dies, wenn wir die Gleichung für die Adiabate in den Variablen p, T ableiten. Aus $dQ = dH - V\,dp$ erhalten wir

$$dT = -\frac{\frac{\partial H}{\partial p} - V}{c_p}\,dp \tag{2.116}$$

und finden unter Benutzung von (2.113)

$$dT = \frac{T\frac{\partial v}{\partial T}}{c_p}\,dp. \tag{2.117}$$

Da für jedes Gas $\frac{\partial v}{\partial T} > 0$, sehen wir, daß beim reversiblen adiabatischen Prozeß der Ausdehnung eines Gases sich unabhängig von der jeweils geltenden Zustandsgleichung eine Abkühlung ergibt. In dieser Tatsache liegt der prinzipielle Vorteil

(wir betrachten hierbei nicht die Schwierigkeiten, die der technischen Realisierung entgegenstehen) der Verwendung der adiabatischen, reversiblen Dilatation (die in der Maschine von KAPITZA verwendet wird) als Methode zur Abkühlung gegenüber der Verwendung des JOULE-Prozesses zum gleichen Zweck.

§ 23. Die magnetische Methode der Abkühlung

Eine Temperaturänderung eines Körpers tritt nicht nur bei seiner adiabatischen Dilatation auf, sondern auch bei anderen adiabatischen Prozessen. Die adiabatische Entmagnetisierung paramagnetischer Salze wird als eine der wichtigsten Laboratoriumsmethoden zur Herstellung äußerst niedriger Temperaturen verwendet. Aus diesem Grunde wollen wir die Theorie der reversiblen, adiabatischen Änderung des magnetischen Zustandes eines paramagnetischen Körpers betrachten und die Temperaturänderung errechnen, die sich bei diesem Prozeß ergibt.

Bei der Behandlung dieser Frage benutzen wir die Tatsache, daß bei dem reversiblen adiabatischen Prozeß die Entropie konstant bleibt. Wir errechnen daher zunächst die Entropie eines magnetisierten Körpers, indem wir die Gleichung $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ benutzen, die den Zusammenhang von Entropie und freier Energie F darstellt.

Wir haben schon gezeigt, daß die „Energiedichte des elektrischen Feldes“ für den Fall, daß die Dielektrizitätskonstante ε von der Temperatur abhängig ist, gleich der Dichte der *freien* Energie des Feldes ist. Dasselbe gilt für ein Magnetfeld, wenn die Permeabilität μ von der Temperatur abhängt, aber nicht vom Felde (Paramagnetikum), so daß $\frac{\mu H^2}{8\pi} = \frac{B^2}{8\pi\mu}$ gleich der Dichte der freien Energie wird.

Die Arbeit bei der Magnetisierung ist für die Volumeneinheit $-\frac{H dB}{4\pi}$ bzw. für ein Volumen V:

$$dW = -\frac{1}{4\pi} V H \, d B \tag{2.118}$$

Die magnetische Induktion B betrachten wir als äußeren Parameter; die Volumenänderung vernachlässigen wir, da uns nur der Wärmeeffekt der Magnetisierung interessiert. Die Größe $A = -\frac{1}{4\pi} VH$ spielt die Rolle der generalisierten äußeren Kraft, die dem Parameter B entspricht.

Die freie Energie des Körpers ist

$$F(B, T) = F_0(T) + \frac{B^2}{8\pi\mu} V. \tag{2.119}$$

Das erste Glied hierin stellt die freie Energie bei Abwesenheit eines Feldes dar, das zweite gibt die Abhängigkeit von F von der Magnetisierung B; für den paramagnetischen Körper hängt dabei die Permeabilität von der Temperatur ab: $\mu = \mu\,(T)$. Wie es auch aus allgemeinen Gründen sein muß, erhalten wir:

$$\frac{\partial F}{\partial a} = \frac{\partial F}{\partial B} = \frac{V}{4\pi\mu} B = -A = -\frac{V}{4\pi} H. \tag{2.120}$$

Die Entropie des Körpers $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ ergibt sich zu

$$S = S_0 - \frac{V B^2}{8\pi} \frac{\partial \frac{1}{\mu}}{\partial T}. \tag{2.221}$$

Hierin ist $S_0 = -\frac{\partial F_0}{\partial T}$ die Entropie des nichtmagnetisierten Körpers. Für den umkehrbaren adiabatischen Prozeß ist $dS = 0$, so daß

$$dS = \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} - \frac{V B^2}{8\pi} \frac{\partial^2 \frac{1}{\mu}}{\partial T^2}\right) dT - \frac{V B}{4\pi} \frac{\partial \frac{1}{\mu}}{\partial T} dB = 0. \tag{2.122}$$

In das erste Glied geht der Ausdruck $\frac{\partial S_0}{\partial T} = \frac{C_v}{T}$ ein, worin C_v die spezifische Wärme des nichtmagnetisierten Körpers darstellt $\left(\text{da } dQ = C_v\, dT = \frac{dS_0}{dT} T\, dT\right)$. Das zweite Glied hängt mit der Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Körpers von der Magnetisierung zusammen (dieses Glied kann bei kleinem B vernachlässigt werden, da es proportional B^2 ist). Dann wird:

$$dT = \frac{T V B}{4\pi C_v} \frac{\partial \frac{1}{\mu}}{\partial T} dB. \tag{2.123}$$

Aus dieser Formel ist zu ersehen, daß sich bei jeder Magnetisierung oder Entmagnetisierung eines Körpers, falls μ von der Temperatur abhängig ist, die Temperatur des Körpers ändern muß.

In der Praxis verwendet man paramagnetische Körper (Kristalle paramagnetischer Salze, z. B. Gadoliniumsulfat), die eine Abhängigkeit von μ von der Temperatur etwa der Form $\mu = a + \frac{\beta}{T}$ besitzen, worin $\beta > 0$. Der Körper wird isotherm bei der Temperatur des flüssigen Heliums magnetisiert und darauf das Feld adiabatisch abgeschaltet. Bei dem Abschaltvorgang haben B und dB verschiedene Vorzeichen. Dann ist $B\, dB < 0$ und folglich $dT < 0$, so daß sich eine Abkühlung ergibt, da

$$\frac{d\left(\frac{1}{\mu}\right)}{dT} = -\frac{1}{\mu^2}\frac{d\mu}{dT} = \frac{\beta}{\mu^2 T^2} > 0.$$

Die Betrachtung der Größenordnung der einzelnen Werte, die in die Formel (2.125) eingehen, ergibt Folgendes: für Kristalle ist C_v im Bereich niedriger Temperaturen sehr klein und hängt von der Temperatur nach einem Gesetz $C_v = b T^3$ ab.

Dann ist $dT = \frac{V}{8\pi\mu^2} \frac{\beta}{b T^4} d(B^2)$. Auf diese Weise ist bei niedrigen Temperaturen $dT \sim \frac{1}{T^4}$, und die Temperaturänderung kann daher groß werden. Auf diese Tatsache gründet sich die Methode zur Herstellung tiefster Temperaturen.

Dieser Prozeß kann auch zur Eichung der absoluten thermodynamischen Skala bei diesen niedrigen Temperaturen benutzt werden. Um uns davon zu überzeugen, bemerken wir, daß man (2.123) in der Form

$$\frac{dT}{T} = -\frac{V B \, dB}{4\pi\mu^2} \frac{\frac{d\mu}{d\tau}}{\widetilde{C}_v} \tag{2.124}$$

schreiben kann, worin $\widetilde{C}_v$ die spezifischen Wärme in irgendeiner beliebigen Temperaturskala τ darstellt und $\frac{\partial\mu}{\partial\tau}$ den Temperaturkoeffizienten der Permeabilität in dieser Skala. Es ist leicht zu sehen, daß auf der rechten Seite Größen auftreten, zu deren Messung keine Thermometereichung in der Skala der absoluten Temperatur notwendig ist. Wir können daher die Temperaturänderung $d\tau$ in dieser willkürlichen Skala für den Fall einer adiabatischen Änderung der magnetischen Induktion um dB bestimmen, das Ergebnis mit der aus Formel (2.123) bestimmten Größe $\frac{dT}{T}$ vergleichen und auf diese Weise einen Zusammenhang zwischen $d\ln T$ und $d\tau$ herstellen, so daß das verwendete Thermometer auf diese Weise in der Skala der absoluten Temperatur geeicht wird.

Aufgaben

1. Mit Hilfe der Formeln der Magnetostatik läßt sich leicht auf dieselbe Weise, wie in der Aufgabe 1, § 9, zeigen, daß der erste Hauptsatz für einen magnetischen Körper, der sich in einem äußeren homogenen Magnetfeld H befindet, die Form hat: $dQ = dU - H\,dM$. Diese Gleichung gilt für jeden Magnetkörper (was zulässig ist, solange das Feld H praktisch homogen ist), M ist die Projektion des gesamten magnetischen Momentes des Körpers auf die Feldrichtung H, und U die innere Energie des Körpers (ohne die Energie des Feldes im Vakuum).

Es ist zu zeigen, daß für den Fall, daß U nicht vom Felde H abhängt, d. h. $U = U(T)$ (was für paramagnetische Gase gilt):

$$M = f\left(\frac{H}{T}\right).$$

Lösung: Wir schreiben den Ausdruck $T dS = dU - H dM$ in die Variablen (H, T) um und benutzen die Tatsache der Existenz eines vollständigen Differentials von dS. Dies ergibt

$$T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H + H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = 0,$$

woraus unmittelbar $M = f\left(\frac{H}{T}\right)$ folgt. Die Form der Funktion f kann aus den Gleichungen der Thermodynamik nicht bestimmt werden. Wenn die magnetische Suszeptibilität χ vom Felde H (bei der gegebenen Temperatur) nicht abhängt, so ergibt sich aus diesem Resultat sofort das Curiesche Gesetz $M = \text{const}\,\frac{H}{T}$, das für paramagnetische Gase gut erfüllt ist.

2. Ein magnetischer Körper befinde sich in dem Felde H und unter der Einwirkung eines äußeren Druckes p. Es ist die Abhängigkeit zwischen der Volumenmagnetostriktion $\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p$ und dem „piezomagnetischen" Effekt $\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_H$ für den Fall der isothermen (reversiblen) Magnetisierung festzustellen. Weiter ist die relative Volumenänderung durch Magnetostriktion in einem schwachen Felde zu errechnen, das von 0 bis H wächst (es ist dabei anzunehmen, daß die Magnetisierungsdichte im Volumen des Körpers konstant ist).

Lösung: Wir gehen von der Grundformel

$$TdS = dU + pdV - HdM$$

aus und führen die Größe

$$\Phi = U - MH + pV - TS$$

ein. Ihr Differential ist

$$d\Phi = -SdT + Vdp - MdH$$

Durch Verwendung der Bedingung für die Existenz eines vollständigen Differentials erhalten wir

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{H,T}, \tag{1}$$

die die gesuchte Beziehung beider Effekte darstellt. Um die Magnetostriktion auszurechnen, setzen wir: $M = \chi H V$ ($\chi =$ magnetische Suszeptibilität, $V =$ Volumen des Körpers). Entsprechend (1) ist

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p = -H\left(V\frac{\partial \chi}{\partial p} + \chi\frac{\partial V}{\partial p}\right),$$

oder, nach Einführung der (isothermen) Kompressibilität $\beta = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$, Integration in den notwendigen Grenzen und Benutzung (wegen $\frac{\Delta V}{V} \ll 1$) der Formel $\ln\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right) = \frac{\Delta V}{V}$ erhalten wir schließlich

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{H^2}{2}\left(\beta\chi - \frac{\partial \chi}{\partial p}\right).$$

3. Ein Stab der Länge l, der mit einer Kraft Z gedehnt wird, befindet sich in einem magnetischen Felde H. Aus dem Experiment ist bekannt (für Nickel und viele andere magnetische Materialien), daß bei ausreichend starker Dehnung und schwachen Feldern die Magnetisierung des Stabes durch die Formel

$$M = \text{const}\,\frac{lH}{Z}$$

gegeben ist. Es ist die Längenänderung des Stabes bei „linearer" Magnetostriktion zu berechnen.

Lösung: Die Aufgabe ist vollständig analog der vorangegangenen, nur daß an Stelle von V stets l zu setzen ist und für p die dehnende Kraft $-Z$. Wenn wir dann ebenso wie in Aufgabe 2 vorgehen, erhalten wir $\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_Z = \left(\frac{\partial M}{\partial Z}\right)_H$ und schließlich

$$\frac{\Delta l}{l} = -\operatorname{const} \frac{H^2}{2Z^2}(2 - \alpha Z),$$

worin $\alpha = \frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial Z}$ den Elastizitätskoeffizienten bei Dehnung darstellt (eine Größe, die umgekehrt proportional der Ableitung des Moduls von Young über den Querschnitt des Stabes ist).

§ 24. Die Thermodynamik des galvanischen Elementes

Wie bekannt, hängt die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes von seiner Größe nicht ab, sondern wird durch die chemischen Eigenschaften des Elektrolyten und der Elektroden bestimmt sowie durch die Temperatur des Elementes und den darin herrschenden Druck.

Unter Anwendung der Gesetze der Thermodynamik läßt sich zeigen, daß zwischen der elektromotorischen Kraft eines reversiblen galvanischen Elementes und dem Wärmeeffekt der Reaktion, die in dem Element bei Stromdurchgang vor sich geht, ein Zusammenhang besteht. Als reversible galvanische Elemente bezeichnet man Elemente, in denen bei Stromdurchgang in umgekehrter Richtung auch die umgekehrten chemischen Reaktionen vor sich gehen. Derartige Elemente stellen ideale Akkumulatoren dar. Solange die Stromstärke gering ist und die Stromwärme (proportional dem Quadrat der Stromstärke) vernachlässigt werden kann, läßt sich der Stromdurchgang durch ein derartiges Element als reversibler Prozeß betrachten.

Wenn das Element geschlossen ist und von Strom durchflossen wird, wird von ihm erstens eine Arbeit geleistet und zweitens ändert sich seine Energie infolge der Änderung der Zusammensetzung des Elektrolyten in dem Element.

Die Arbeit, die das Element beim Durchgang der Elektrizitätsmenge de leistet, ist

$$dW = E\,de. \tag{2.125}$$

Hierin ist E die elektromotorische Kraft des Elementes, sie hängt von der Temperatur ab: $E = E\,(T)$, ihre Abhängigkeit vom Druck wollen wir vernachlässigen. Diese Vernachlässigung ist für Elemente zulässig, die keine gasförmigen Bestandteile enthalten, da in solchen Elementen die Volumenänderung bei den in ihnen vor sich gehenden Reaktionen gering ist. Wir werden daher ebenfalls die Arbeit vernachlässigen, die dieser Volumenänderung entspricht. Die Arbeit $E\,de$ ist gleich der Verringerung der freien Energie des Systems $-\frac{\partial F}{\partial e}de$.

Eine Änderung der Energie des Elementes tritt bei Stromdurchgang deswegen auf, weil dabei eine chemische Reaktion vor sich geht, bei der sich die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten, der sich in dem Element befindet, ändert. Diese Änderung kann daher in der Form

$$dU = \frac{\partial U}{\partial n}dn \tag{2.126}$$

geschrieben werden, worin dn die Zahl der reagierenden Mole des Elektrolyten bei Durchgang einer Elektrizitätsmenge de ist. Diese Molzahl dn, die im Elektrolyten zur Reaktion gelangt, ist mit de durch das FARADAYsche Gesetz

$$de = z\mathfrak{F}\, dn \tag{2.127}$$

verknüpft, worin $\mathfrak{F} = 96000$ Coul/mol die FARADAY-Zahl und z die Wertigkeit der Ionen bedeuten, die die Ladung transportieren.

Die Änderung der inneren Energie des Elementes bei der Reaktion kann aus einer zweiten Versuchsanordnung mit derselben Reaktion bestimmt werden, wobei die Reaktion unter Bedingungen vor sich geht, unter denen der Prozeß isotherm und ohne Arbeitsleistung verläuft. In diesem Fall ist die Energieänderung $dU = \frac{\partial U}{\partial n} dn$ einfach gleich der verbrauchten Wärmemenge, die gemessen werden kann. Die dabei verbrauchte Wärmemenge, bezogen auf ein Mol reagierender Substanz und mit umgekehrtem Vorzeichen (als entwickelte Wärme) genommen, heißt Wärmetönung der Reaktion. Wenn wir diese Wärmetönung mit Q^* bezeichnen, können wir also schreiben

$$\frac{\partial U}{\partial n} = -Q^*. \tag{2.128}$$

Um keine äußere Arbeit zu leisten, muß die Reaktion bei diesem Versuch entweder einfach im Reagenzglas vor sich gehen (die Ausdehnungsarbeit vernachlässigen wir, wie gesagt) oder, wenn dies möglich ist, in dem Element, aber mit abgeschaltetem äußerem Kreis. Wenn wir beispielsweise die chemische Reaktion betrachten, die in dem DANIELLschen Element aus Zink und Kupfer vor sich geht (in gewisser Näherung läßt sich dies als reversibles Element ansehen), dann haben wir

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4.$$

Die bei dieser Reaktion abgegebene Wärmemenge, bezogen auf ein Mol Zink, ist die Wärmetönung.

Die Änderung der inneren Energie beim Durchgang einer Elektrizitätsmenge de durch das Element ist gleich

$$dU = -Q^* dn = -\frac{Q^* de}{z\mathfrak{F}}. \tag{2.129}$$

Die Wärmetönung der Reaktion hängt daher mit der Änderung der inneren Energie des Elementes zusammen, ebenso wie die elektromotorische Kraft mit der Änderung der freien Energie des Elementes bei Durchgang einer Elektrizitätsmenge. Wenn wir daher die Gleichung von HELMHOLTZ-GIBBS

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \tag{2.130}$$

benutzen, die den Zusammenhang zwischen der freien und der inneren Energie darstellt, dann erhalten wir den Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft E und der Wärmetönung Q^*. Wir differenzieren dazu die Gleichung (2.130) nach e:

$$\frac{\partial U}{\partial e} = \frac{\partial F}{\partial e} - T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial e}\right).$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß nach (2.129) $\frac{\partial U}{\partial e} = -\frac{Q^*}{z\mathfrak{F}}$ ist, und $\frac{\partial F}{\partial e} = -E$, erhalten wir

$$\frac{Q^*}{z\mathfrak{F}} = E - T\frac{\partial E}{\partial T}. \tag{2.131}$$

Diese Gleichung läßt sich sofort erhalten, wenn wir die allgemeine Gleichung

$$\frac{\partial U}{\partial a_i} + A_i = T\frac{\partial A_i}{\partial T} \tag{2.132}$$

benutzen und die Ladung e als äußeren Parameter, E als generalisierte äußere Kraft ansehen.

Die Gleichung (2.131) stellt die Gleichung von HELMHOLTZ für ein Element dar. Sie verbindet thermochemische und elektrische Größen, die das Element kennzeichnen.

Die Größe $T\frac{\partial E}{\partial T}$ ist gleich der Wärmemenge, die das Element bei seiner Arbeitsleistung bei Durchgang einer Elementarladung verbraucht (diese Größe darf nicht mit der Wärmetönung verwechselt werden!). Die Wärmemenge, die das Element aufnimmt, wenn im isothermen Prozeß die Ladung de durch das Element fließt, ist

$$dQ = dU + E\,de = \left(-\frac{Q^*}{z\mathfrak{F}} + E\right)de. \tag{2.133}$$

(Dieser Ausdruck unterscheidet sich von (2.129) um die geleistete Arbeit $E de$.) Wenn wir in (2.133) den Ausdruck für E aus (2.131) einsetzen, erhalten wir

$$dQ = T\frac{\partial E}{\partial T}de. \tag{2.134}$$

Es ist daraus zu sehen, daß für den Fall, daß die EMK des Elementes mit der Temperatur wächst, das Element bei Stromdurchgang in Richtung einer positiven EMK Wärme aufnimmt.

Aufgabe

Unter Berücksichtigung der Volumenänderung bei der Reaktion in einem Element ist die Abhängigkeit der EMK des Elementes vom Druck zu bestimmen.

Lösung: Die Arbeit wird in diesem Falle durch $-E de + p dV$ ausgedrückt. Aus der Bedingung, daß für $T = \text{const}$ dieser Ausdruck ein vollständiges Differential darstellt, finden wir

$$\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial e} = \frac{\Delta V}{z\mathfrak{F}},$$

worin $\Delta V = \frac{\partial V}{\partial n}$ die Volumenänderung sämtlicher Teile des Elementes bei isobarer Reaktion für ein Mol reagierender Substanz darstellt.

§ 25. Das Strahlungsgleichgewicht. Die KIRCHHOFFschen Gesetze

Die Gesetze der Thermodynamik sind auf beliebige physikalische Systeme anwendbar, nicht nur auf Systeme, die aus materiellen Teilchen bestehen, d. h. auf Materie, sondern ebenfalls auf das elektromagnetische Feld. (In den §§ 17 und 23 haben wir

schon Beispiele für die Anwendung der Thermodynamik auf Systeme, die elektrostatische und magnetische Felder enthalten, gegeben.) Die tägliche Erfahrung zeigt, daß in jedem System außer irgendwelchen Substanzen auch noch Strahlung vorhanden ist, also ein elektromagnetisches Wechselfeld. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird diese Strahlung Gleichgewichtsstrahlung genannt. Auf das Strahlungsgleichgewicht sind die Gesetze der Thermodynamik ebenfalls anwendbar. Bevor wir die Thermodynamik auf das Strahlungsgleichgewicht anwenden (das wird in § 26 geschehen), müssen wir einige allgemeine Eigenschaften des Strahlungsgleichgewichtes darstellen, die als die KIRCHHOFFschen Gesetze bekannt sind.

Wir beschränken uns hierbei auf das Gebiet der Anwendbarkeit der geometrischen Optik, d. h. wir betrachten eine Strahlung, deren Wellenlänge klein ist im Verhältnis zu den Körpern, die sich in dem System befinden (wir bemerken gleichzeitig, daß im entsprechend abgeänderten Sinne die KIRCHHOFFschen Gesetze auch außerhalb des Anwendungsbereichs der geometrischen Optik Gültigkeit haben).

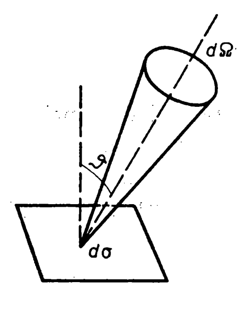


Abb. 6

Wir führen zunächst die Größen ein, die den Strahlungszustand in unserem System charakterisieren. Für die hier betrachteten Fragen beschreiben wir den Strahlungszustand in jedem Punkte durch die entsprechende Intensität. Wählen wir irgendeinen Punkt im Raum aus, dann ist die Intensität in diesem Punkte auf folgende Weise bestimmt: Innerhalb des Raumwinkels $d\Omega$ (vgl. Abb. 6) strömt durch das Flächenelement $d\sigma$, das durch den betrachteten Punkt geht, in der Zeiteinheit eine Strahlungsenergie, die gleich ist $I\,d\Omega\,d\sigma\cos\vartheta$, worin ϑ der Winkel zwischen der Achse des Raumwinkels $d\Omega$ und der Normalen zu $d\sigma$ ist. Hierin ist I die Intensität, sie ist eine Funktion der Koordinaten der Elementarfläche und der Achsenrichtung des elementaren Raumwinkels $d\Omega$.

Die Energiedichte der Strahlung in dem gegebenen Punkte wird durch die Intensität der Strahlung ausgedrückt. Die Strahlungsdichte K (Energiemenge pro Volumeneinheit) beträgt

$$K = \int \frac{I\,d\Omega}{q} \tag{2.135}$$

worin $q = \frac{c}{n}$ die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Strahlung ist (der Einfachheit halber berücksichtigen wir die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Frequenz nicht)[1]).

$I\,d\Omega\,d\sigma$ ist gleich der Energiemenge, die durch das Flächenelement $d\sigma$ in der Zeiteinheit hindurchgeht. In der Zeit dt strömt eine Energiemenge $I\,d\Omega\,d\sigma\,dt$ hindurch und verteilt sich über einen Zylinder mit der Grundfläche $d\sigma$ und der Höhe $q\,dt$. Die Energie der Volumeneinheit, die von der Strahlung herrührt, die durch den Raumwinkel $d\Omega$ strömt, beträgt

$$\frac{I\,d\Omega\,d\sigma\,dt}{q\,dt\,d\sigma}.$$

[1]) Für Körper mit Dispersion, bei denen q von der Frequenz abhängt, geht in die Formel nicht die Phasen-, sondern Gruppengeschwindigkeit ein. Entsprechend ändert sich auch Formel (2,145) ein wenig.

Durch Summation über alle Winkel erhalten wir

$$K = \frac{\int I \, d\Omega}{q}.$$

Die Materie kann Strahlung verschiedener Frequenzen sowohl aussenden wie absorbieren. Die Eigenschaft der Materie, die ihr Vermögen, Strahlung zu emittieren bzw. zu absorbieren, charakterisiert, wird durch den Emissionskoeffizienten η bzw. Absorptionskoeffizienten a beschrieben. Die Energiemenge, die in der Zeiteinheit von dem Volumen dV in den Raumwinkel $d\Omega$ emittiert wird, ist proportional dem Volumen dV und der Größe des Raumwinkels $d\Omega$, also

$$\eta \, dV \, d\Omega.$$

Der hier auftretende Proportionalitätsfaktor heißt das Emissionsvermögen des Körpers an dem gegebenen Ort. Es hängt von dem Zustand des Körpers an diesem Orte ab, von seiner Temperatur, Dichte, chemischen Zusammensetzung usw. Der Absorptionskoeffizient ist durch die Formel

$$\frac{dI}{ds} = - aI$$

definiert, die den Verlust an Intensität I durch Absorption einer ebenen Welle beschreibt, die sich in der Richtung s ausbreitet. Für einen homogenen Körper erhalten wir die bekannte Formel

$$I = I_0 e^{-as}.$$

Es läßt sich nun eine bestimmte Frequenz der Strahlung ω auswählen, wobei wir die Größen I, η, a in einem Frequenzintervall $d\omega$ näher betrachten (dies sind die sogenannten spektralen Größen). Zum Unterschied von den integralen Größen werden wir die spektralen Größen, die sich auf die Frequenz ω beziehen, durch I_ω, η_ω, a_ω kennzeichnen.

Es sei nun ein homogenes Medium im Zustande des thermodynamischen Gleichgewichtes gegeben. Die Intensität I soll nicht von der Richtung des Strahls abhängen (isotropes Strahlungsfeld) und an allen Punkten des Mediums gleiche Größe haben. Mit ds bezeichnen wir das Längenelement in Strahlrichtung (ds hat die Richtung $d\Omega$), mit I die Intensität des Strahls. Die Intensitätsänderung dI bei Verschiebung um ds längs des Strahls setzt sich aus dem Zuwachs an Intensität, der durch die Emission des Körpers längs des Weges (in Richtung $d\Omega$) erfolgt, gleich $\eta \, ds$, und aus dem Intensitätsverlust $a \, I \, ds$, der durch Absorption hervorgerufen wird, zusammen. Auf diese Weise ist

$$\frac{dI}{ds} = \eta - aI. \tag{2.136}$$

Diese Gleichung drückt die Tatsache aus, daß eine Akkumulation oder eine Dissipation von Energie im Laufe der Zeit nicht eintritt. Da I sich von Ort zu Ort nicht ändert, ist $\frac{dI}{ds} = 0$, und wir erhalten folgende Beziehung zwischen η, a, I im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$\frac{\eta}{a} = I. \tag{2.137}$$

Analoge Überlegungen lassen sich für beliebige Frequenzen durchführen. Wir erhalten dann für jede einzelne Frequenz

$$\frac{\eta_\omega}{a_\omega} = I_\omega . \tag{2.138}$$

Wir wollen nun erläutern, wie diese Größen für verschiedene Medien zusammenhängen. Wir betrachten dazu zwei Medien A und A', die durch eine ebene Fläche getrennt sind (Abb. 7). Für den Fall des stationären Zustandes erläutern wir den Pro-

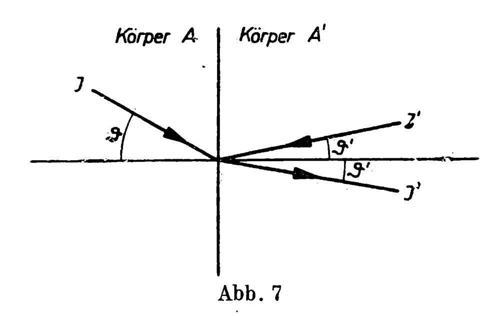


Abb. 7

zeß des Energieaustausches zwischen den Medien, wobei wir berücksichtigen, daß die Strahlung isotrop ist. Die Intensitäten I im ersten Medium und I' im zweiten Medium hängen von der Richtung nicht ab.

Der Energiestrom der Strahlung, der durch das Flächenelement der trennenden Ebene in dem Medium A' innerhalb des Raumwinkels $d\,\Omega'$ (unter dem Winkel ϑ' zur Flächennormalen) verläuft, beträgt

$$I'\,d\Omega' \cos\vartheta' .$$

Er setzt sich zusammen aus dem Energiestrom, der durch die Flächeneinheit der Grenzebene in das Medium A' durch Brechung der Strahlen aus dem Medium A eintritt und gleich ist

$$I\,d\Omega \cos\vartheta (1 - R),$$

worin R der Reflexionskoeffizient für Strahlen ist, die aus A unter dem Winkel ϑ einfallen (und unter dem Winkel ϑ' gebrochen werden), $d\,\Omega$ der entsprechende Raumwinkel; dazu kommt der Energiestrom, der aus dem Medium A' kommt und in das Medium A' innerhalb des Raumwinkels $d\,\Omega'$ zurückreflektiert wird. Dieser ist gleich

$$I' \cos\vartheta'\, d\Omega'\, R',$$

worin R' den Reflexionskoeffizienten darstellt, wenn ein Strahl aus A' unter dem Winkel ϑ' auftrifft. Infolgedessen ist

$$I' d\Omega' \cos\vartheta' = I\,d\Omega \cos\vartheta (1 - R) + I'\,d\Omega' \cos\vartheta' R'. \tag{2.139}$$

Nach dem Brechungsgesetz ist $n \sin\vartheta = n' \sin\vartheta'$ (worin n, n' die entsprechenden Brechungsindices in den Medien A, A' bedeuten); außerdem ist

$$d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \quad \text{und} \quad d\Omega' = \sin\vartheta'\, d\vartheta'\, d\varphi'$$

(hierin bedeuten $\varphi = \varphi'$ die Azimutwinkel der Strahlen). Durch Differentiation der Gleichung des Brechungsgesetzes erhalten wir

$$n \cos\vartheta \, d\vartheta = n' \cos\vartheta' \, d\vartheta'; \quad d\varphi = d\varphi'.$$

Daraus ergibt sich

$$n^2 \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = n'^2 \cos\vartheta' \sin\vartheta' \, d\vartheta' \, d\varphi'. \tag{2.140}$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke für $d\Omega$ und $d\Omega'$ folgt

$$\cos\vartheta' \, d\Omega' = \left(\frac{n}{n'}\right)^2 \cos\vartheta \, d\Omega. \tag{2.141}$$

Durch Einsetzen von (2.141) in die Gleichung (2.139) erhalten wir

$$I'\left(\frac{n}{n'}\right)^2 = I(1 - R) + I' R' \left(\frac{n}{n'}\right)^2, \tag{2.142}$$

bzw.

$$\frac{I(1 - R)}{n^2} = \frac{I'(1 - R')}{n'^2}. \tag{2.143}$$

Die Formel (2.143) gibt die Beziehung zwischen den Intensitäten in verschiedenen Medien.

Wir benutzen nun das Prinzip der Reziprozität in der Optik, aus dem sich die Tatsache ergibt, daß die Reflexionskoeffizienten an der Grenze eines Mediums für den direkten und den reflektierten Strahl gleich sind, so daß $R = R'$; dann nimmt (2.143) die Form an:

$$\frac{I}{n^2} = \frac{I'}{n'^2}. \tag{2.144}$$

Auf diese Weise hat die Größe $\frac{I}{n^2}$ denselben Wert für sämtliche Medien, die sich untereinander im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Diese Größe ist also nur eine Funktion der Temperatur.

Für die Energiedichte haben wir den Ausdruck $K = \frac{\int I d\Omega}{q}$ eingeführt. Für die isotrope Strahlung ist die Energiedichte $K = \frac{4\pi I n}{c}$. Daher erhalten wir aus (2.144)

$$\frac{K}{n^3} = \frac{K'}{n'^3}. \tag{2.145}$$

Wenn wir diese Überlegung für eine einzelne Frequenz ω benutzen und den Brechungsindex für diese Frequenz n_ω einführen, dann kommen wir zu dem Ergebnis, daß für Medien, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden (und infolgedessen gleiche Temperatur haben), die Gleichung

$$\frac{I_\omega}{n_\omega^2} = \frac{I'_\omega}{n'^2_\omega} \tag{2.146}$$

gilt. Mit anderen Worten: Für alle Medien, die sich untereinander im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, hat die Größe $\frac{I_\omega}{n_\omega^2}$ denselben Wert. Diese Größe ist also eine Funktion nur von Temperatur und Frequenz. Wir können daher setzen:

$$\frac{I_\omega}{n_\omega^2} = \frac{I'_\omega}{n'^2_\omega} = f_\omega(T), \tag{2.147}$$

worin $f_\omega(T)$ irgendeine universelle Funktion von Frequenz und Temperatur darstellt. Sie ist gleich der Intensität für einen Körper mit dem Brechungsindex 1, d. h. für das Vakuum.

Unter Berücksichtigung von (2.138) erhalten wir

$$\frac{\eta_\omega}{a_\omega n_\omega^2} = f_\omega(T). \tag{2.148}$$

Die Formeln (2.146) und (2.147) heißen die KIRCHHOFFschen Gesetze für das Strahlungsgleichgewicht. Die Thermodynamik erlaubt bis zu einem gewissen Grade, die Form der Funktion $f_\omega(T)$ zu bestimmen.

In der von uns abgeleiteten Form beziehen sich die KIRCHHOFFschen Gesetze auf das Gleichgewicht der Strahlung, die sich innerhalb des Körpers befindet. Wir können daraus aber weitere Aussagen über die Strahlung ableiten, die aus einem solchen Körper nach außen gelangt (in das Vakuum oder in die Luft). Wir betrachten hierfür den Fall, daß im gesamten Raum kein Gleichgewicht herrscht, nur ein Körper heiß ist und aus dem umgebenden Raum keine Strahlung in das Innere des Körpers eindringt.

Hierfür zwei charakteristische Spezialfälle:

Im ersten Fall haben wir eine Schicht eines heißen Gases der Dicke d. Wir nehmen dabei an, daß sich das Gas im Zustande des thermodynamischen Gleichgewichtes befindet. Die Strahlung in dieser Gasschicht befindet sich im allgemeinen nicht im Gleichgewicht. Trotzdem ist die Gleichung (2.148) im Innern des Gases erfüllt, da die in sie eingehenden Größen $\eta_\omega, a_\omega, n_\omega$ nur vom Zustand des Gases abhängen, das sich ja im thermodynamischen Gleichgewicht befinden soll. Für die Strahlung, die sich senkrecht zur Grenze dieser Gasschicht ausbreitet, gilt innerhalb des Gases die Gleichung

$$\frac{dI}{dx} = -aI + \eta, \tag{2.149}$$

die ja für beliebige stationäre Zustände (auch wenn kein Gleichgewicht herrscht) Gültigkeit hat. In dieser Gleichung ist $\frac{dI}{dx}$ die Ableitung nach der Koordinate x (x verläuft senkrecht zur Oberfläche der Schicht), das erste und das zweite Glied auf der rechten Seite geben die Absorption und Emission in dem betrachteten Punkte der Schicht, wobei a und η die Werte für das Gleichgewicht besitzen. Für eine Gasschicht kann man annehmen, daß ihre Grenze nicht scharf verläuft und außerdem der Brechungsindex des Gases nahe gleich Eins ist. Wir können daher die Reflektion an

der Grenze vernachlässigen. Wenn wir dies berücksichtigen, erhalten wir $I(0) = 0$. Durch Integration der Gleichung (2.149) ergibt sich für $x = d$:

$$I = \frac{\eta}{a}\left(1 - e^{-ad}\right). \tag{2.150}$$

Diese Formel (2.150) gibt auch die Intensität der austretenden Strahlung wieder. Für $ad \gg 1$ nähert sich $I(d)$ dem Werte $\frac{\eta}{a}$, so daß eine dicke Schicht eines erhitzten Gases nach außen Strahlung aussendet, deren spektrale Intensität und Zusammensetzung dem Zustande des thermodynamischen Gleichgewichtes entspricht. Für $ad \ll 1$ erhalten wir $I(d) = \eta d$, indem wir den Ausdruck für I in eine Reihe entwickeln, so daß die Intensität der austretenden Strahlung proportional dem Emissionskoeffizienten wird.

Als zweiten Fall betrachten wir ein heißes Metall oder einen stark absorbierenden Körper unendlicher Dicke mit scharfer Begrenzung. An der Oberfläche eines Metalles wird von innen nach außen eine Strahlung der Intensität $I = \frac{\eta}{an^2}$ verlaufen. In diesem Falle läßt sich die Reflektion nicht vernachlässigen: Der Brechungsindex ist von Eins verschieden und die Reflektion groß. Die Intensität der vom Metall emittierten Strahlung ist

$$I = \frac{\eta_\omega}{a_\omega n^2_\omega}\left(1 - R_\omega\right) = f_\omega(T)\left(1 - R_\omega\right). \tag{2.151}$$

Wir bemerken dazu, daß durch Messung der Intensität (indem wir sie mit irgendeinem Standard der Intensität vergleichen), falls die Form von $f_\omega(T)$ bekannt ist (sie wird durch die Formel von PLANCK gegeben), die Temperatur des Körpers bestimmt werden kann. Experimentell wurde die Form der Funktion $f_\omega(T)$ bestimmt durch die Messung der absoluten Intensität der Strahlung des schwarzen Körpers, eines Hohlraumes mit kleiner Öffnung.

§ 26. Das Gesetz von STEFAN-BOLTZMANN für das Strahlungsgleichgewicht

Durch die Anwendung der Gesetze der Thermodynamik auf das Strahlungsgleichgewicht läßt sich die Abhängigkeit der gesamten Strahlungsdichte von der Temperatur für die Strahlung im Gleichgewicht erhalten, also der Größe

$$K = \int_0^\infty K_\omega \, d\omega = \frac{4\pi}{c}\int_0^\infty f_\omega(T)\, d\omega, \tag{2.152}$$

die proportional T^4 ist. Zur Ableitung wird die Tatsache benutzt, daß ein Strahlungsdruck existiert und seine Abhängigkeit von der Strahlungsdichte bekannt ist. Wir betrachten einen Kolben in einem Zylinder, wobei die Wände des Zylinders und der Kolben selber aus einem ideal reflektierenden Metall bestehen. Bei Bewegung des Kolbens wird, wegen der Existenz des Strahlungsdruckes, Arbeit geleistet. Auf die Strahlung in solch einem Gefäß mit einem Kolben lassen sich die Gleichungen der Thermodynamik in der üblichen Form anwenden.

Aus der Thermodynamik ist bekannt, daß der Strahlungsdruck bei Auffallen von Strahlung auf eine ideal reflektierende Wand unter einem Winkel ϑ

$$p = K \cos^2 \vartheta$$

ist, wobei K die Gesamtstrahlungsdichte darstellt. Für isotrope Strahlung muß dieser Ausdruck über sämtliche Richtungen gemittelt werden, wir erhalten dann

$$p = \frac{K}{3}. \tag{2.153}$$

Wie bekannt, wurde diese Folgerung aus der Elektrodynamik in den klassischen Arbeiten von P. N. Lebedew (1900) bestätigt.

Die Energie in einem Gefäß des Volumens V ist

$$U = K(T)\, V. \tag{2.154}$$

Die Arbeit bei Bewegung des Kolbens ist

$$dW = p\,dV = \frac{K}{3}\,dV. \tag{2.155}$$

Durch Verwendung der allgemeinen Gleichung (2.77):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2.156}$$

und Einsetzen von U aus (2.154) sowie p aus (2.153) erhalten wir

$$\frac{dK}{dT} = \frac{4K}{T}. \tag{2.157}$$

Es ergibt sich also eine gewöhnliche Differentialgleichung. Sie wird durch Separation der Variablen integriert, und wir erhalten

$$K = \sigma T^4, \tag{2.158}$$

worin σ eine Integrationskonstante darstellt. Dies ist das Gesetz von Stefan-Boltzmann, das die Abhängigkeit der Gesamtstrahlungsdichte von der Temperatur im Strahlungsgleichgewicht darstellt.

Das Gesetz von Stefan-Boltzmann wird durch das Experiment bestätigt, und die Konstante σ ergibt sich zu

$$\sigma = 7{,}64 \cdot 10^{-15}\ \text{erg} \cdot \text{grad}^{-4}\ \text{cm}^{-3}$$

bzw.

$$\sigma = 1.82 \cdot 10^{-22}\ \text{cal} \cdot \text{grad}^{-4}\ \text{cm}^{-3}.$$

Aufgaben

1. Es ist zu errechnen: a) die Entropiedichte der isotropen Strahlung, b) die Wärmemenge Q, die (bei der Temperatur T) von einem heißen Körper bei isothermer Dilatation der Gleichgewichtsstrahlung von einem Anfangsvolumen V zu einem Endvolumen V' abgegeben wird.

Lösung: a) Wir führen die Energie U sowie die Entropie S mit ihren Dichten $u = \frac{U}{V}$ und $s = \frac{S}{V}$ ein. Für die isotrope Gleichgewichtsstrahlung ist der Druck $p = \frac{u}{3}$, worin $u = \sigma T^4$. Unter Benutzung des zweiten Hauptsatzes in der Form

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}$$

erhalten wir

$$s = \frac{S}{V} = \frac{4}{3}\sigma T^3,$$

wenn wir berücksichtigen, daß wir zweckmäßigerweise für $V = 0$ auch $S = 0$ setzen. b) Wenn wir die Größen im Endzustand durch einen Strich kennzeichnen, erhalten wir

$$Q = T(S' - S) = Ts(V' - V) = \frac{4}{3}\sigma T^4 (V' - V) = \frac{4}{3}(U' - U).$$

2. Es ist der Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Größen für das Strahlungsgleichgewicht abzuleiten, wenn von der Strahlung ein umkehrbarer adiabatischer Prozeß durchgeführt wird.

Lösung: Für $S = \text{const}$ ergibt sich unter Benutzung der Ergebnisse der vorigen Aufgabe

$$T^3 V = \text{const},$$

$$p\,V^{4/3} = \text{const},$$

$$U V^{1/3} = \text{const}.$$

3. Aus einem Volumen V mit ideal reflektierenden festen Wänden wird Gleichgewichtsstrahlung plötzlich in ein Vakuum mit ebensolchen Wänden ausstrahlen gelassen, wobei ein irreversibler adiabatischer Prozeß vor sich geht. Es ist die Änderung der Temperatur und der Entropie zu berechnen, wenn das Gesamtvolumen beider Räume V' beträgt.

Lösung: Wegen des ersten Hauptsatzes ist $U' = U$. Infolgedessen ergibt sich

$$\frac{T'}{T} = \sqrt[4]{\frac{V}{V'}} < 1 \qquad \frac{S'}{S} = \sqrt[4]{\frac{V'}{V}} > 1.$$

4. Für die Strahlung im Gleichgewicht ist die spezifische Wärme C_v und die freie Energie F zu errechnen.

Antwort:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4\sigma T^3 V$$

(da für $p = \text{const}$ auch $T = \text{const}$);

$$F = U - TS = -\tfrac{1}{3}\sigma T^4 V.$$

5. Für ein cm³ eines einatomigen Gases ist die zusätzliche spezifische Wärme c_v zu errechnen, die von der in ihm vorhandenen Gleichgewichtsstrahlung herrührt. Sie ist mit der spezifischen Wärme des Gases selber ($c_v = \frac{3}{2} R$ cal grad^{-1} mol^{-1}) zu vergleichen.

Antwort:

$$c_{v\,\mathrm{str}} = 4\sigma T^3 = 7{,}3 \cdot 10^{-22}\, T^3 \text{ cal grad}^{-1}\text{cm}^{-3};$$

$$c_{v\,\mathrm{gas}} = \frac{3R}{2v} = \frac{3}{22 \cdot 103} = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ cal grad}^{-1}\text{cm}^{-3};$$

$$\frac{c_{v\,\mathrm{str}}}{c_{v\,\mathrm{gas}}} = 5{,}6 \cdot 10^{-18} \cdot T^3.$$

§ 27. Die charakteristischen Funktionen

Um die Eigenschaften eines Körpers zu charakterisieren, dessen Zustand durch Volumen und Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt ist, reicht es nicht aus, seine Zustandsgleichung zu kennen, die den Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und Temperatur darstellt. Zur vollständigen Charakterisierung ist es notwendig, noch eine zweite Gleichung zu kennen, die z. B. seine Energie als Funktion von Volumen und Temperatur gibt. So wird z. B. ein ideales Gas nicht nur durch die Zustandsgleichung nach CLAPEYRON charakterisiert, sondern durch die gleichzeitige Gültigkeit des Gesetzes von JOULE. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik erlaubt, die Zahl der zur Charakterisierung eines Körpers notwendigen Gleichungen von zwei auf eine zu reduzieren.

Analog dazu ergibt sich aus dem zweiten Hauptsatz für ein System mit einer willkürlichen Zahl n äußerer Parameter eine Reihe von Gleichungen, welche die äußeren Kräfte, die Energie und ihre Ableitungen miteinander verbinden (§ 17, Gleichungen (2.66) und (2.67)). Die Tatsache, daß derartige Beziehungen existieren, hängt damit zusammen, daß diese Größen im thermodynamischen Gleichgewicht durch eine bestimmte Funktion der unabhängigen Variablen und ihrer Ableitungen zusammenhängen, wie es sich aus der Grundgleichung (2.56) ergibt. Diese Funktion heißt charakteristische Funktion. Bei verschiedenen unabhängigen Variablen dienen als charakterstische Funktionen verschiedene Größen.

Um auf die charakteristischen Funktionen zu kommen, muß man von der Grundgleichung

$$T\,dS = dU + \Sigma A_i da_i \tag{2.159}$$

ausgehen und diese so umformen, daß auf der rechten Seite die Differentiale der ausgewählten unabhängigen Variablen auftreten.

Benutzen wir z. B. als unabhängige Variable die äußeren Parameter a_i und die Energie U. In diesem Fall ist die charakteristische Funktion die Entropie S, gegeben als Funktion von a_i, U. Wenn wir nämlich die Funktion $S = S(a_i, U)$ kennen, so erhalten wir aus der Gleichung (2.159)

$$\frac{\partial S(a_i,U)}{\partial U} = \frac{1}{T}; \qquad \frac{\partial S(a_i,U)}{\partial a_k} = \frac{A_k}{T}. \tag{2.160}$$

Wenn wir die erste dieser Gleichungen nach U auflösen, erhalten wir die Energie als Funktion der Temperatur und der äußeren Parameter, die restlichen Gleichungen ergeben die äußeren Kräfte.

Wenn als unabhängige Variable die äußeren Parameter und die Temperatur gegeben sind, dann ist die charakteristische Funktion die freie Energie F, gegeben als Funktion dieser Variablen. Wie in § 18 gezeigt wurde, folgt aus (2.67) die Gleichung

$$dF = -S\,dT - \Sigma A_i\,da_i. \tag{2.161}$$

Daher ist

$$\frac{\partial F(a_i, T)}{\partial T} = -S; \qquad \frac{\partial F(a_i, T)}{\partial a_i} = -A_i \tag{2.162}$$

und die Energie

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_a. \tag{2.163}$$

Wenn wir also die Funktion $F(a_i, T)$ kennen, dann erhalten wir sämtliche anderen Größen, durch die unser System charakterisiert wird.

In dem Spezialfall, in dem als äußerer Parameter das Volumen auftritt, bezeichnen wir die freie Energie F durch $\Phi(V, T)$ (freie Energie im engeren Sinne). In diesem Fall haben wir folgende Formeln:

$$d\Phi = -S\,dT - p\,dV, \tag{2.164}$$

$$p = -\frac{\partial \Phi}{\partial V}, \tag{2.165}$$

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} \tag{2.166}$$

und

$$U = \Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T}. \tag{2.167}$$

Die Gleichung (2.165) enthält die Zustandsgleichung des Körpers, Gl. (2.167) gibt die Energie als Funktion von Temperatur und Volumen.

Wenn als äußerer Parameter der Druck gegeben ist und als zweite unabhängige Variable die Temperatur, dann finden wir die charakteristische Funktion, indem wir Gleichung (2.164) so umwandeln, daß in ihr die Differentiale dieser Variablen auftreten. Wir addieren dazu zu Gl. (2.164) auf beiden Seiten $d(pV)$ und erhalten

$$d(\Phi + pV) = -S\,dT + V\,dp.$$

Durch Einführung der Funktion G der Variablen p, T:

$$G = G(p, T) = \Phi + pV = U - TS + pV = H - TS \tag{2.168}$$

erhalten wir

$$dG = -S\,dT + V\,dp. \tag{2.169}$$

Daraus ergibt sich, daß

$$V = \frac{\partial G}{\partial p}; \qquad S = -\frac{\partial G}{\partial T} \tag{2.170}$$

und aus (2.168) und (2.170)

$$H = G - T\frac{\partial G}{\partial T} \tag{2.171}$$

Die Funktion G heißt das thermodynamische Potential oder die freie Enthalpie. Wie aus den vorgehenden Formeln zu sehen ist, ist das thermodynamische Potential die charakteristische Funktion eines Systems mit den unabhängigen Variablen p und T.

Wie wir im § 10 sahen, stellt die Enthalpie H die freie Energie des „erweiterten" Systems dar, wenn wir als System nicht nur den betrachteten Körper, sondern auch das Gewicht, das den Druck p ausübt, betrachten. Analog dazu stellt das thermodynamische Potential G die freie Energie dieses erweiterten Systems dar [1]).

Die Gleichungen (2.168) — (2.171) ergeben sich daher direkt aus den allgemeinen Formulierungen (2.161), (2.162) und (2.163), wenn wir sie auf das „erweiterte System" anwenden und in ihnen a durch p, A durch V (vgl. § 10), F durch G, und U durch H ersetzen.

Man überzeugt sich leicht, daß für die Variablen S und V als charakteristische Funktion $U = U(S, V)$, für die Variablen S und p als charakteristische Funktion $H(S, p)$ auftritt.

Aufgaben

1. Es ist zu zeigen, daß für die unabhängigen Variablen p, H (Enthalpie) als charakteristische Funktion die Entropie $S(H, p)$ dient. Unter Benutzung dieser charakteristischen Funktion ist $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ zu bestimmen, indem sie in den Ausdruck für den Joule-Thomson-Effekt (2.115) eingeführt wird.

Lösung: $T\,dS = dH - V\,dp$.

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p;$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -T^2\frac{\partial^2 S}{\partial H\,\partial p} = T^2\left(\frac{\partial \frac{V}{T}}{\partial H}\right)_p = \frac{T^2}{C_p}\left(\frac{\partial \frac{V}{T}}{\partial T}\right)_p.$$

2. Es ist das thermodynamische Potential für die Gleichgewichtsstrahlung zu berechnen und zu erklären, wieso in diesem Falle G nicht als charakteristische Funktion benutzt werden kann.

Antwort: $G = 0$; p und T sind keine unabhängigen Variablen, sondern durch die Gleichung $p = \frac{1}{3}\sigma T^4$ miteinander verknüpft.

[1]) Die Bezeichnung der einzelnen charakteristischen Funktionen bei verschiedenen Autoren ist unterschiedlich. Rationell wäre es, $F(T, a_i)$ (d. h. allgemein die charakteristische Funktion bei der unabhängigen Variablen T und irgendwelchen äußeren Parametern) als thermodynamisches Potential, $\Phi(T, V)$ als freie Energie und $G(T, p)$ als freie Enthalpie zu bezeichnen. Wir werden uns aber trotzdem an die weiter verbreiteten Bezeichnungen halten, wie sie im Text verwendet werden.

3. Als unabhängige Variable seien Entropie S und Druck p gegeben, für die die Enthalpie H die charakteristische Funktion ist. Es ist der Ausdruck für die spezifische Wärme C_p, den Wärmeausdehnungskoeffizienten $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, die adiabatische Kompressibilität $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ und die Schallgeschwindigkeit $a = \sqrt{\left(\frac{\partial \varrho}{\partial p}\right)_S}$ (ϱ = Dichte) zu berechnen, wenn $H(S, p)$ bekannt ist.

Lösung: Aus $dH = T\,dS + V\,dp$ finden wir:

$$T = \frac{\partial H}{\partial S};$$

$$V = \frac{\partial H}{\partial p};$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\frac{\partial H}{\partial S}}{\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}};$$

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\frac{\partial^2 H}{\partial p\,\partial S}}{\frac{\partial H}{\partial p}\,\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}};$$

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}}{\frac{\partial H}{\partial p}};$$

$$a = \frac{1}{\frac{\partial h}{\partial p}}\sqrt{-\frac{\partial^2 h}{\partial p^2}},$$

worin h die spezifische Enthalpie darstellt.

III. Nicht-Gleichgewichtszustände
Bedingungen für das Gleichgewicht und ihre Anwendungen

§ 28. Anwachsen der Entropie bei irreversibel-adiabatischem Übergang aus einem Gleichgewichtszustand in einen anderen

Die Thermodynamik erlaubt, eine Reihe von Aussagen über irreversible Prozesse zu machen. Diese Aussagen ermöglichen, die Frage der Richtung im Ablauf von irreversiblen Prozessen ebenso wie die Frage der Realisierbarkeit derartiger Prozesse unter gegebenen Umständen zu untersuchen und führen zu einer Formulierung für die Gleichgewichtsbedingungen in einem System.

Der Übergang von einem Gleichgewichtszustand eines Systems in einen anderen Gleichgewichtszustand kann nicht nur auf dem Wege des quasistatischen Prozesses realisiert werden. Nehmen wir an, daß das System sich zunächst im Zustande des Gleichgewichtes befinde. Dann lassen sich die äußeren Parameter des Systems und die Temperatur der umgebenden Körper plötzlich (d. h. nicht quasistatisch) so ändern, daß am Ende des Prozesses diese Parameter irgendwelche neuen konstanten Werte erreichen. Der Zustand des Gleichgewichtes im System wird dabei verlassen, und in dem System gehen irreversible Prozesse vor sich. Im Laufe der Zeit geht das System in einen neuen Gleichgewichtszustand über, der den neuen äußeren Bedingungen entspricht.

Als Beispiel für einen solchen Prozeß möge die Dilatation eines Gases dienen, die durch die plötzliche Lageänderung eines Kolbens hervorgerufen wird, der das Gefäß mit diesem Gas verschließt. Eine plötzliche Lageänderung des Kolbens zerstört die homogene Verteilung von Dichte und Temperatur in diesem Gas. Nachdem der Kolben wieder zur Ruhe gekommen ist, gleichen sich Dichte und Temperatur in dem Gas wieder aus, und das Gas kehrt in einen Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes zurück.

Wir wollen nun den adiabatischen irreversiblen Übergang eines Systems aus einem Gleichgewichtszustand in einen anderen betrachten und werden dabei zeigen, daß bei einem solchen Übergang die Entropie des Systems wächst (oder im Grenzfall konstant bleibt). Bei dem Beweis werden wir von dem Postulat der Unmöglichkeit eines „Perpetuum mobile zweiter Art“ Gebrauch machen.

Den Zustand des Systems im Gleichgewicht können wir durch Vorgabe der Werte für die Parameter $a_1, a_2, \ldots a_n$ und die Energie U (kürzer durch Angabe von a_i und U) bestimmen. Betrachten wir nun die Folgerungen, die sich bei der Durchführung von Prozessen in unserem System ergeben. Im Anfang befindet sich unser System in irgendeinem Gleichgewichtszustand (a_i^0, U^0). Die Entropie in diesem Zustand ist

$S^0 = S\,(a_i^0, U^0)$. Auf adiabatischem, aber nicht quasistatischem Wege ändern wir die äußeren Parameter und erhalten neue Werte a_i'. Zunächst ist das Gleichgewicht gestört. Nach Erreichen des neuen Gleichgewichtes befindet sich das System in dem Zustand (a_i', U'). Die Entropie in diesem Zustande ist $S' = S\,(a_i', U')$ (es ist evident, daß im allgemeinen $S' \neq S^0$, da der Prozeß zwar adiabatisch, aber nicht reversibel, nicht quasistatisch durchgeführt wurde). Nunmehr führen wir durch eine *quasistatische* adiabatische Änderung der äußeren Parameter diese zu den Anfangswerten a_i^0 zurück. Bei diesem quasistatischen, adiabatischen Prozeß wird die Energie geändert und wird gleich U'', während die Entropie sich nicht ändert und gleich S' bleibt, so daß $S(a_i^0, U'') = S(a_i', U') = S'$. Das System verbleibt schließlich in einem Zustand (a_i^0, U''); wenn bei diesem Prozeß auch die äußeren Parameter auf ihren Anfangswert zurückgekehrt sind, so haben wir doch keinen Kreisprozeß beschrieben, da im allgemeinen $U'' \neq U^0$. Als Resultat dieser beiden adiabatischen Prozesse leistet das System die Arbeit $W = U^0 - U''$.

Wegen der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art ist diese Arbeit W negativ (oder Null). Wenn nämlich die Arbeit größer als Null ($W > 0$) wäre, könnten wir mit Hilfe des beschriebenen Prozesses (der sich beliebig oft wiederholen ließe) eine Arbeit erhalten, die nur auf Kosten der Verringerung der Energie unseres adiabatisch isolierten Systems geleistet wird, mit anderen Worten, nur auf Kosten seiner Abkühlung. (Am Schluß jedes solchen Prozesses erreichen die äußeren Parameter ihre Anfangswerte, während sich die Energie verringert, und das würde eine Herabsetzung der Temperatur unseres Systems bedeuten.)

Folglich ist $W \leq 0$ und entsprechend $U^0 \leq U''$. Da $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) = \frac{1}{T}$ ist, bedeutet dies, daß S eine nicht verschwindende Funktion von U ist und

$$S' - S^0 = S\left(a_i^0, U''\right) - S\left(a_i^0, U^0\right) \geq 0, \tag{3.1}$$

also

$$S' \geq S^0. \tag{3.2}$$

Auf diese Weise ist also unsere Behauptung über das Anwachsen der Entropie bei irreversiblen, adiabatischen Prozessen bewiesen, bei denen das System von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen Gleichgewichtszustand gelangt. Als einfachstes Beispiel für einen irreversiblen, adiabatischen Prozeß kann das Ausströmen eines Gases in das Vakuum dienen, das (wie sich aus dem bewiesenen Satz ergibt) von einer Vergrößerung der Entropie des Gases begleitet ist. Im Falle des idealen Gases, das dem Gesetz von JOULE gehorcht, vergrößert sich die Entropie bei der Ausdehnung in das Vakuum (ohne die Leistung von Arbeit, die Temperatur des Gases wird dabei nicht geändert vgl. § 12); dies ist sofort aus der Gleichung für die Entropie des idealen Gases zu entnehmen, die mit dem Logarithmus des Gasvolumens anwächst.

Als weitere Beispiele für die Anwendung des bewiesenen Theorems von dem Anwachsen der Entropie können viele Beispiele der Bewegung viskoser Flüssigkeiten dienen, z. B. die Schwingungen in einer Flüssigkeit bei der Ausbreitung von Schallvorgängen. In diesem Fall kann man annehmen, daß der Zustand jedes Elementes der Flüssigkeit, ebenso wie im Gleichgewicht, durch Dichte und Temperatur bestimmt ist. In einer Flüssigkeit ist die Wärmeleitfähigkeit klein im Verhältnis zu dem Quotienten aus Viskosität und Dichte, so daß man die Wärmeleitfähigkeit ver-

nachlässigen und rechnen kann, daß bei der Bewegung jedes Element der Flüssigkeit adiabatisch abgeschlossen ist. Wir können daher behaupten, daß die Entropie bei der Bewegung anwächst (oder im Falle des reversiblen Prozesses konstant bleibt).

§ 29. Die Bestimmung der Entropie für Zustände außerhalb des Gleichgewichtes

Die Entropie war durch die Grundgleichung (2.56) definiert worden, die den zweiten Hauptsatz für quasistatische Prozesse ausdrückt, die sich als Folge eines Gleichgewichtszustandes ergeben. Die Entropie ist daher nur für Gleichgewichtszustände definiert. Da im Gleichgewicht der Zustand des Systems durch die Werte der äußeren Parameter und der Temperatur (oder der äußeren Parameter und der Energie) beschrieben wird, ist die Entropie als Funktion des Zustandes auch eine Funktion dieser Größen. Ebenso ist die freie Energie F, die sich aus der Entropie nach der Formel $F = U - TS$ ergibt, vorläufig nur für Gleichgewichtszustände definiert.

Außerhalb des Gleichgewichts sind die inneren Parameter des Systems keine Funktionen der äußeren Parameter und der Temperatur. Zustände, die kein Gleichgewicht darstellen, können wir daher, außer durch die Angabe der äußeren Parameter und der Temperatur (oder der Energie) des Systems, nur bestimmen, wenn wir noch einen oder mehrere innere Parameter vorgeben. Um beispielsweise den Zustand eines Gases zu beschreiben, das sich nicht im Gleichgewicht befindet, müssen wir außer dem Volumen des Gefäßes und der gesamten Energie des Gases noch die Dichteverteilung innerhalb des Gefäßes angeben, sowie für den Fall, daß die Temperatur an verschiedenen Orten nicht einheitlich ist, auch noch die Temperaturverteilung. Wenn wir eine Mischung von Substanzen haben, die untereinander chemisch reagieren können, müssen wir außer Volumen und Temperatur auch noch die Zahl der Mole der reagierenden Substanzen angeben (im Gleichgewichtszustand wären diese Funktionen von Volumen und Temperatur und brauchten nicht besonders angegeben zu werden). Entropie und freie Energie müssen im Nicht-Gleichgewichtszustand Funktionen des Zustandes sein. In diesem Falle müssen sie also von einer größeren Zahl von Variablen abhängen, als im Gleichgewichtszustand, und zwar werden sie nicht allein Funktionen der äußeren Parameter und der Temperatur sein, sondern auch noch von inneren Parametern abhängen, die den betrachteten Zustand charakterisieren.

Beginnen wir nun mit der Verallgemeinerung der Definition der Entropie für Zustände außerhalb des Gleichgewichtes. Es sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Der Fall, daß in dem betrachteten Zustand das System an sämtlichen Stellen ein und dieselbe Temperatur besitzt (thermisch homogenes System);
2. der Fall, daß die Temperatur verschiedener Teile des Systems nicht einheitlich ist.

Betrachten wir zunächst Systeme, deren Temperatur überall dieselbe ist. Die Definition der Entropie für den Nichtgleichgewichtszustand geht davon aus, daß für die Änderung der Entropie beim Übergang in diesen Zustand für den Fall, daß *der Übergang quasistatisch durchgeführt wird*, die Gleichung

$$T\,dS = dU + dW \tag{3.3}$$

erhalten bleibt, die für den Übergang von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen Gültigkeit besitzt. Im ersten Augenblick scheint es, als ob eine solche Definition sinnlos wäre. Wenn nämlich ein quasistatischer Prozeß über eine Kette von

Gleichgewichtszuständen verläuft, kann er sinngemäß nicht zu Zuständen außerhalb des Gleichgewichtes führen. Es muß also geklärt werden, was unter einem quasistatischen Übergang in das Nichtgleichgewicht verstanden werden soll, und die Möglichkeit seiner Realisierung gezeigt werden.

Beginnen wir mit einem einfachen Beispiel. Wir haben ein Gas in einem Gefäß. Äußere Felder sollen fehlen, so daß im Gleichgewicht die Gasdichte an allen Stellen gleich ist und das Massenzentrum sich im geometrischen Mittelpunkt des Gefäßes befindet. Ein Zustand des Gases mit Inhomogenitäten in der Dichteverteilung, bei denen das Massenzentrum mit dem geometrischen Mittelpunkt des Gefäßes nicht zusammenfällt, stellt einen Zustand außerhalb des Gleichgewichtes dar. Wenn allerdings ein Schwerefeld entsprechender Größe vorhanden ist, dann bildet dieser Zustand mit inhomogener Dichteverteilung einen Gleichgewichtszustand. Das Schwerefeld können wir durch einen quasistatischen Prozeß erzeugen und infolgedessen auf quasistatischem Wege zu einem Zustand mit der uns interessierenden inhomogenen Dichteverteilung kommen. Die Entropie im Nicht-Gleichgewichtszustand mit der inhomogenen Dichteverteilung und Abwesenheit eines äußeren Feldes soll, nach Definition, gleich der Entropie im Gleichgewichtszustand mit derselben Dichteverteilung bei Anwesenheit eines geeigneten Schwerefeldes sein. Wir bemerken, daß die Energie dieser beiden Zustände — bei Anwesenheit und bei Fehlen eines äußeren Feldes — unterschiedliche Werte besitzt. Für einen beliebigen Nicht-Gleichgewichtszustand eines beliebigen thermisch einheitlichen Systems, das durch bestimmte Werte irgendwelcher inneren Parameter (die Funktionen der Koordinaten und Geschwindigkeiten der Moleküle sind, aus denen das System besteht) charakterisiert wird, kann der quasistatische Übergang in einen Zustand mit denselben Werten dieser inneren Parameter ebenfalls durch Einführung eines zusätzlichen Kräftefeldes erreicht werden. Nach der Definition ist die Entropie dieses Nicht-Gleichgewichtszustandes gleich der Entropie im Gleichgewicht (Gleichgewicht dank der Anwesenheit eines zusätzlichen Kräftefeldes), wobei beide Zustände durch dieselben Werte der betrachteten inneren Parameter beschrieben werden.

Bei Anwesenheit eines zusätzlichen Kräftefeldes wird unser System durch die Werte der äußeren Parameter $a_1, a_2, \ldots, a_n$, die seinen Zustand bei Fehlen dieses Feldes bestimmen, sowie durch die äußeren Parameter $z_1, z_2, \ldots, z_n$, die die Größe dieses Feldes angeben, bestimmt. (In dem oben angeführten Beispiel eines Gases mit inhomogener Dichteverteilung ist der äußere Parameter $z = g$ die Schwerebeschleunigung.) Bei quasistatischen Prozessen wird die Entropieänderung, wenn der Prozeß durch die Einführung eines zusätzlichen Feldes hergestellt wird, durch die Gleichung

$$T\,dS = dU^* + \sum A_i\,da_i + \sum \xi_k\,dx_k \tag{3.4}$$

beschrieben. Hierin ist U^* die Energie des Systems bei Anwesenheit des zusätzlichen Feldes und schließt also auch die potentielle Energie des Feldes ein; ξ_k bezeichnet die „generalisierten äußeren Kräfte“, die den äußeren Parametern x_k entsprechen. Diese Größen ξ_k stellen innere Parameter dar (ebenso wie der Druck ein innerer Parameter ist, wenn das Volumen des Gefäßes als äußerer Parameter angesehen wird) und charakterisieren unseren Zustand. In dem oben angeführten Beispiel ist die „generalisierte äußere Kraft“, die der Schwerebeschleunigung entspricht, gleich $m\xi$,

worin ξ die vertikale Koordinate des Schwerpunktes des Gases und m seine Masse ist. Die Arbeit bei der Einführung des Schwerefeldes g können wir in der Form $m\xi\, dg$ schreiben. Die Koordinate des Schwerpunktes ξ ist eine Funktion der Koordinaten der Moleküle des Gases. Sie ist der innere Parameter, der unseren Zustand charakterisiert. Der uns interessierende Zustand außerhalb des Gleichgewichtes bei Fehlen des Zusatzfeldes wird durch dieselben Werte ξ_k (und dieselben a_k) beschrieben, nur seine Energie U wird sich von der Energie U^* um einen potentiellen Energiebetrag unterscheiden, die gleich $\sum x_k\, \xi_k$ ist (es wird vorausgesetzt, daß bei Fehlen eines Feldes sämtliche x_k verschwinden). Die Energie unseres Nicht-Gleichgewichtszustandes ist also

$$U = U^* + \sum x_k \xi_k. \tag{3.5}$$

Die Größe $\sum x_k\, \xi_k$ ist gleich der Arbeit, die bei sehr schnellem Einschalten des Feldes geleistet wird, wobei das Einschalten so schnell erfolgen muß, daß bei der Änderung von x_k bis zum Werte Null ξ_k keine Zeit hat, sich ebenfalls zu ändern. Die Entropie dieses Nicht-Gleichgewichtszustandes ist nach Definition gleich der Entropie des Zustandes mit Feld. Wenn wir die Entropie daher als Funktion der Energie U der inneren Parameter ξ_k und der äußeren Parameter a_i ansehen, gehorcht $S\,(U, a_i, \xi_k)$ wegen (3.4) und (3.5) der Gleichung

$$T dS = dU + \sum A_i da_i - \sum x_k\, d\xi_k, \tag{3.6}$$

die für Übergänge zwischen Zuständen gilt, die keine Gleichgewichte darstellen, also für irreversible Prozesse, die mit einer Änderung der inneren Parameter ξ_k verbunden sind. Man muß dabei berücksichtigen, daß die generalisierten, äußeren Kräfte A nicht nur Funktionen der Energie U und der äußeren Parameter a_i sind, sondern außerdem der inneren Parameter ξ_k; die Parameter x_k sind ebenfalls Funktionen dieser Größen. (Aus (3.6) folgt, daß $x_k = -T\,\dfrac{\partial S(U, a_i, \xi_k)}{\partial \xi_k}$).

Wir wollen nun noch ein Beispiel für die quasistatische Realisierung eines Zustandes, der kein Gleichgewicht darstellt, bringen. Es sei ein Dielektrikum gegeben. Bei Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes hat ein Stück dieses Dielektrikums im Gleichgewicht kein elektrisches Moment (wir setzen voraus, daß ein normales Dielektrikum vorliegt, das keine piezoelektrischen Eigenschaften besitzt). Zustände mit Werten des elektrischen Momentes M (M ist ein innerer Parameter), die von Null verschieden sind, stellen kein Gleichgewicht dar. Dieser Zustand mit von Null verschiedenen Werten von M kann quasistatisch mit Hilfe eines einzuschaltenden elektrischen Feldes erreicht werden. Der Wert der elektrischen Feldstärke E in dem Dielektrikum kann als äußerer Parameter x genommen werden. Dann ist M proportional dem entsprechenden E, der „generalisierten äußeren Kraft", so daß MdE die Arbeit darstellt. Die Entropie der Zustände mit gleichem elektrischen Moment bei Abwesenheit und bei Anwesenheit des Feldes E ist definitionsgemäß gleich. Die Energie für

die Volumeneinheit in diesen beiden Zuständen unterscheidet sich um den Betrag der Energie des Momentes M in dem Felde E, d. h. um die Größe ME.

Ein besonders wichtiger Fall eines Systems, das sich in einem Nichtgleichgewichtszustand befindet, ist eine Mischung von Substanzen, die untereinander chemisch reagieren können und sich in einem Zustand befinden, der von dem chemischen Gleichgewicht abweicht. Wenn es auch prinzipiell möglich wäre, durch Einführung eines zusätzlichen Feldes zwischen den Atomen die Entropie eines solchen Systems auf dem oben angegebenen Wege zu bestimmen, wird in diesem Falle jedoch faktisch anders verfahren (dieser Fall wird in § 48 behandelt werden).

Wir bemerken noch, daß mit den Methoden der statistischen Thermodynamik gezeigt werden kann, daß die angegebene Bestimmung der Entropie für beliebige Zustände, die keine Gleichgewichte darstellen, durchführbar ist.

Wir wollen nun den Fall betrachten, daß unser System thermisch nicht homogen, d. h. seine Temperatur an verschiedenen Orten verschieden ist. Wir wollen dazu voraussetzen, daß sich das System in eine definierte Anzahl thermisch homogener Teilsysteme unterteilen läßt (im Grenzfall kann diese Zahl unendlich groß sein). *Die Entropie eines solchen Systems bestimmen wir als Summe der Entropien seiner thermisch homogenen Teilsysteme.* Es muß zunächst bemerkt werden, daß ebenso wie bei der Bestimmung der Entropie von Gleichgewichtszuständen eines Systems als Summe der Entropien seiner Teilsysteme diese Definition nur anwendbar ist in Fällen, bei denen die Energie des Systems sich additiv aus den Energien seiner Teile zusammensetzen läßt.

Die geforderte Bestimmung läßt sich durchführen, wenn wir die Entropie eines thermisch inhomogenen Systems mit Hilfe der Gleichung

$$dS = \sum_h \frac{dU_h + \sum_k A_{hk}\, da_{hk}}{T_h} \tag{3.7}$$

durchführen. Diese Gleichung bezieht sich auf den quasistatischen Übergang in einen Nicht-Gleichgewichtszustand mit den Temperaturen T_h für die einzelnen Teile des Systems, die die Energie U_h besitzen und eine Arbeit $\sum A_{hk}\, da_{hk}$ leisten. Um diesen quasistatischen Übergang in einen Zustand mit verschiedenen Temperaturen in den Teilsystemen durchzuführen, müssen wir adiabatische Wände einführen, die die einzelnen thermisch homogenen Teile des Systems voneinander trennen. Diese adiabatischen Wände ermöglichen den quasistatischen Übergang in einen thermisch inhomogenen Zustand. Sie spielen dieselbe Rolle wie das äußere Kraftfeld in den Erläuterungen des § 29.

§ 30. Bestimmung der freien Energie für Nicht-Gleichgewichtszustände

Wenn die Entropie eines Systems in einem Zustande, der kein Gleichgewicht darstellt, bestimmt ist, ist auch die freie Energie mit Hilfe desselben Ausdruckes wie für Gleichgewichtszustände gegeben.

Für thermisch homogene Systeme ist nach Definition

$$F = U - TS. \tag{3.8}$$

Für thermisch nicht homogene Systeme ergibt sich die freie Energie als Summe der freien Energien der thermisch homogenen Teilsysteme. Die Differenz der freien Energien zweier Zustände, die keine Gleichgewichte sind, ist die Arbeit, die für den Übergang des Systems aus einem Zustand in den anderen für den quasistatischen und isothermen Weg (im Sinne der Erläuterungen von Seite 99) aufgewendet werden muß. Dieser Übergang läßt sich durch Einführung eines Feldes äußerer Kräfte realisieren (wobei die Arbeit für das Einschalten dieses Feldes gleich der potentiellen Energie des Feldes zu setzen ist). Die freie Energie $F^* = U^* - TS$ gehorcht auch beim Vorhandensein von Kräften, wie für jeden quasistatischen Übergang, der Gleichung

$$dF^* = -S\,dT - \sum A_i da_i - \sum \xi_k\, dx_k\,, \tag{3.9}$$

die sich aus (3.4) ergibt. Die Differenz der Werte der freien Energie zweier Zustände ist gleich der Arbeit für den isothermen quasistatischen Übergang zwischen diesen Zuständen.

Die freie Energie eines Zustandes, der kein Gleichgewicht darstellt, also

$$F = U - TS = U^* + \sum_k x_k\, \xi_k - TS' = F^* + \sum_k x_k\, \xi_k \tag{3.10}$$

ergibt sich aus F^* durch Subtraktion der Arbeit, die das System beim Einschalten eines Kraftfeldes leistet, und die gleich der potentiellen Energie des Feldes

$$\Pi = -\sum x_k\, \xi_k$$

ist. Aus (3.9) und (3.10) folgt, daß die freie Energie für beliebige Prozesse (reversible und irreversible), die durch die inneren Parameter ξ_k charakterisiert sind, der Gleichung

$$dF(T, a_i, \xi_k) = -S\,dT - \sum A_i da_i + \sum_k x_k\, d\xi_k \tag{3.11}$$

gehorcht, worin S, A_i, x_k Funktionen von T, a_i, ξ_k sind.

§ 31. Änderung der Entropie für irreversible Prozesse

Wir werden hier ein Grundtheorem beweisen, das sich auf beliebige adiabatische Prozesse bezieht: *Bei jedem adiabatischen Prozeß wächst die Entropie des Systems* (oder bleibt wenigstens konstant). Reversible Prozesse können als Grenzfall der irreversiblen Prozesse betrachtet werden. Das in § 28 bewiesene Theorem stellt einen Spezialfall dieses Satzes dar. Der Beweis kann geführt werden durch Verallgemeinerung der Überlegungen des § 28, indem in die Betrachtung Nicht-Gleichgewichtszustände auf dem Wege, der in § 29 angegeben wurde, eingeführt werden.

Wir nehmen an, daß unser System thermisch homogen ist. Im Anfang soll sich unser System in einem — im allgemeinen — Nicht-Gleichgewichtszustand befinden, der durch bestimmte Werte der Energie $U^{(1)}$ sowie der äußeren und inneren Parameter $a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}$ charakterisiert ist; die Entropie des Systems in diesem Zustande ist

$S^{(1)} = S\left(U^{(1)}, a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}\right)$. Von diesem Zustande ausgehend, werden bei adiabatischer Isolation die äußeren Parameter a_i geändert, in dem System gehen irreversible Prozesse vor sich, und es gelangt in einen anderen Zustand, der — im allgemeinen — wieder ein Nicht-Gleichgewichtszustand sein wird und durch die Werte $U^{(2)}, a_i^{(2)}, \xi_k^{(2)}$ sowie die Entropie $S^{(2)} = S\left(U^{(2)}, a_i^{(2)}, \xi_k^{(2)}\right)$ charakterisiert ist. In diesem Augenblick wird ein zusätzliches Kraftfeld, das durch die Größen $x_k^{(2)}$ charakterisiert ist, eingeführt, das so beschaffen ist, daß die Werte der inneren Parameter $\xi_k^{(2)}$, wenn sie diesem Felde entsprechen, die Werte für den Gleichgewichtszustand annehmen. Hierauf tritt Gleichgewicht ein, die Entropie wird wie früher $S^{(2)}$, entsprechend ihrer Bestimmung in § 29, die a_i und ξ_k behalten ihre Werte $a_i^{(2)}$, $\xi_k^{(2)}$, die Energie $U^{*(2)}$ unterscheidet sich von $U^{(2)}$ um die potentielle Energie des Kraftfeldes, die $\Pi^{(2)} = -\sum x_k^{(2)} \xi_k^{(2)}$ beträgt, so daß $U^{*(2)} = U^{(2)} - \sum x_k^{(2)} \xi_k^{(2)}$. Das Einschalten des Feldes soll plötzlich geschehen, genauer: die Zeit für das Einschalten des Feldes muß klein sein gegenüber der Zeit, in der sich die Parameter im Verlauf eines irreversiblen Prozesses ändern. Mit anderen Worten müssen die Parameter $\xi_k^{(2)}$ während der Zeit, in der sich x_k von Null bis zu dem Werte $x_k^{(2)}$ ändert, konstant gleich $\xi_k^{(2)}$ bleiben. In diesem Fall wird die Arbeit, die das System beim Einschalten des Feldes leistet, bei konstantem ξ_k geleistet und hat den Wert $\sum x_k^{(2)} \xi_k^{(2)}$.

Hierauf führen wir das System, das sich nunmehr im Gleichgewicht befindet, mit Hilfe einer quasistatischen adiabatischen Änderung der Größen a_i, x_k in einen Zustand über, der durch die Werte $a_i = a_i^{(1)}$ und $x_k = x_k^{(1)}$ charakterisiert ist. Bei diesen Werten sollen die anfangs gegebenen Größen $\xi_k^{(1)}$ die Werte eines Gleichgewichtszustandes darstellen. Bei diesem adiabatischen, quasistatischen Übergang ändert sich die Entropie des Systems nicht und bleibt konstant $S^{(2)}$. Schließlich schalten wir das Kraftfeld plötzlich (im obigen Sinne) ab. Hierbei leistet das System Arbeit und gelangt in einen Nichtgleichgewichtszustand. In diesem Zustand haben die Werte a_i, ξ_k dieselbe Größe wie beim Beginn des Prozesses $\left(a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}\right)$. Die Energie dieses Zustandes bezeichnen wir durch $U^{(3)}$, die Entropie ist nach Definition $S^{(2)} = S\left(a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}, U^{(3)}\right)$.

Die Arbeit, die das System als Ergebnis dieser adiabatischen Prozesse geleistet hat, beträgt

$$W = U^{(1)} - U^{(3)}. \tag{3.12}$$

Wegen der Unmöglichkeit des „Perpetuum mobile zweiter Art" kann diese Arbeit nicht positiv sein, es ist also $U^{(3)} \geq U^{(1)}$.

Da $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) = \frac{1}{T} > 0$ ist, kommen wir zu dem Ergebnis, daß

$$S^{(2)} = S\left(a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}, U^{(3)}\right) \geq S\left(a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}, U^{(1)}\right) = S^{(1)}, \tag{3.13}$$

d. h.

$$S^{(2)} \geq S^{(1)}, \tag{3.14}$$

so daß das Theorem bewiesen ist.

Wegen der Gleichung (3.6) können wir für einen adiabatischen Prozeß, bei dem $dQ = dU + \sum A_k\, da_k = 0$, die Änderung der Entropie in der Form

$$\sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_k}\right)_{a,\,U} d\xi_k$$

schreiben. Die Ableitungen der inneren Parameter nach der Zeit bezeichnen wir mit $\frac{d\xi_k}{d\tau}$. Diese Ableitungen sind Funktionen sämtlicher ξ_k, a_i, U. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei einem adiabatischen Prozeß die Entropie nicht kleiner werden kann, erhalten wir die Ungleichung

$$\sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_k}\right)_{a,U} \cdot \frac{d\xi_k}{d\tau} \geq 0. \tag{3.15}$$

Das erhaltene Resultat können wir für thermisch inhomogene Systeme verallgemeinern (deren einzelne Teile also verschiedene Temperaturen besitzen), die wir aber in thermisch homogene Untersysteme aufteilen können (wenn auch nur unendlich kleine). Dann kann bei einem beliebigen adiabatischen Prozeß in einem solchen System die Entropie, die nach der Definition (vgl. Seite 101) gleich der Summe der Entropien der Teilsysteme ist, nur anwachsen oder gegebenenfalls konstant bleiben. Wir bezeichnen mit $a_{ih}, \xi_{lh}, U_h, S_h, T_h$ resp. die äußeren und inneren Parameter, die Energie, die Entropie und die Temperatur eines thermisch homogenen Teilsystems. Dann ist

$$dS_h = \frac{dU_h + \sum_i A_{hi}\, da_{hi}}{T_h} + (dS_h)_{a,U} = \frac{dQ_h}{T_h} + (dS_h)_{a,U}. \tag{3.16}$$

Die Wärmemenge dQ_h, die das h-te Teilsystem aufnimmt, können wir in folgender Form darstellen

$$dQ_h = \sum_l dQ_{hl}, \tag{3.17}$$

worin dQ_{hl} die Wärmemenge darstellt, die das h-te Teilsystem von dem l-ten erhalten hat. Es ist dabei evident, daß

$$dQ_{hl} = - dQ_{lh}. \tag{3.18}$$

Die Entropieänderung des gesamten Systems beträgt

$$dS = \sum_h dS_h = \sum_{hl} \frac{dQ_{hl}}{T_h} + \sum_h (dS_h)_{a,U}. \tag{3.19}$$

Unter Berücksichtigung von (3.18) kann diese Formel (3.19) in der Form

$$dS = \frac{1}{2} \sum_{hl} dQ_{hl} \left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_l}\right) + \sum_h (dS_h)_{a,U} \tag{3.20}$$

geschrieben werden.

Weiter ist $\left(dS_h\right)_{a,U} \geq 0$. Die erste Summe ist ebenfalls positiv (oder gleich Null), sodaß dQ_{hl} dasselbe Vorzeichen wie $\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_l}$ besitzt, da die Wärme von dem heißeren zu dem kälteren Körper übergeht. Es ist daher

$$dS \geq 0. \tag{3.21}$$

§ 32. Änderung der freien Energie bei irreversiblen Prozessen

Bei einem isothermen irreversiblen Prozeß, der ohne Leistung von Arbeit vor sich geht, nimmt die freie Energie des Systems ab (oder bleibt zumindest konstant). Dieses Theorem über das Vorzeichen der Änderung der freien Energie bei irreversiblen Prozessen kann mit einer ähnlichen Überlegung bewiesen werden, wie wir sie im vorhergehenden Paragraphen durchgeführt haben.

Das System befinde sich zunächst in einem Zustande 1 (im allgemeinen nicht im Gleichgewicht). Die Werte der äußeren und inneren Parameter sind dabei $a_i^{(1)}$, $\xi_k^{(1)}$. Die Temperatur hat dabei den Wert T (wir betrachten ein thermisch homogenes System), und ihre Konstanz während des gesamten Prozesses sei dadurch gesichert, daß das System sich in einem Thermostaten befindet. Das System geht dann in einen anderen Zustand 2 $\left(a_i^{(2)}, \xi_k^{(2)}\right)$ über, der im allgemeinen ebenfalls kein Gleichgewicht darstellen wird. Bei diesem Übergang mögen sich die äußeren Parameter bis zu Werten $a_i^{(2)}$ geändert haben, aber so, daß bei dem Übergang aus dem Zustande 1 in den Zustand 2 die Arbeit verschwindet. Die inneren Parameter haben sich als Ergebnis der irreversiblen Prozesse geändert und Werte $\xi_k^{(2)}$ erlangt. In diesem Moment wird ein zusätzliches Kraftfeld eingeschaltet, das so beschaffen ist, daß die Werte der inneren Parameter $\xi_k^{(2)}$ Werte für ein Gleichgewicht darstellen. Hierauf werden quasistatisch die äußeren Parameter a_i bis zu Werten $a_i^{(1)}$ geändert, und die Parameter x_i, die das zusätzliche Kraftfeld charakterisieren, nehmen Werte $x_i = x_i^{(1)}$ an, bei denen der Zustand 1 ein Gleichgewichtszustand ist. Bei diesem Prozeß wird Arbeit geleistet. Das zusätzliche Kraftfeld wird hierauf plötzlich abgeschaltet, und es zeigt sich, daß das System sich im Zustande 1 befindet. Das System hat dabei einen isothermen Kreisprozeß vollführt, bei dem die Arbeit wegen der Unmöglichkeit eines „Perpetuum mobile zweiter Art" keinen positiven Wert haben kann. Die Arbeit hierbei setzt sich aus einer Summe von Einzelarbeiten zusammen: Der Arbeit, die für das Einschalten des Kraftfeldes benötigt wird, $\left(+\sum \xi_k^{(2)} x_k^{(2)}\right)$, der Arbeit für den quasistatischen Prozeß $\left(F^{*(2)} - F^{*(1)}\right)$ und der Arbeit für das Abschalten des Feldes $\left(-\sum \xi_k^{(1)} x_k^{(1)}\right)$:

$$W = F^{*(2)} - F^{*(1)} + \sum_k \left(\xi_k^{(2)} x_k^{(2)} - \xi_k^{(1)} x_k^{(1)}\right) = F^{(2)} - F^{(1)} \leq 0 \tag{3.22}$$

oder

$$F^{(2)} \leq F^{(1)}, \tag{3.23}$$

was zu beweisen war.

Aus dem Ergebnis leiten wir, ebenso wie in § 31, die Ungleichung

$$\sum \left(\frac{\partial F}{\partial \xi_k}\right)_{a_i, T} \cdot \frac{d\xi_k}{d\tau} \leq 0 \tag{3.24}$$

ab.

§ 33. Die Bedingungen für das Gleichgewicht eines Systems

Die Sätze über das Anwachsen der Entropie bei irreversiblen, adiabatischen Prozessen und über die Abnahme der freien Energie bei isothermen Prozessen, die ohne Arbeitsleistung verlaufen, erlaubt, die Bedingungen für das Gleichgewicht eines Systems aufzustellen. Zur Formulierung dieser Bedingungen muß der Ausdruck für die freie Energie (oder die Entropie) für Zustände bekannt sein, die keine Gleichgewichte darstellen.

Wir betrachten zunächst ein System, dessen äußere Parameter a_i und dessen Energie U gegeben seien (adiabatische Isolation). In diesem Falle ist die Bedingung für das Gleichgewicht die Forderung, daß die Entropie $S(U, a_i, \xi_k)$ des Systems bei Werten der inneren Parameter ξ_k, die einem Gleichgewichtszustand entsprechen, und für die vorgegebenen Werte U, a_i ein Maximum habe. Daß diese Bedingung für das Gleichgewicht des Systems ausreicht (für Prozesse, die mit einer Änderung der betrachteten Parameter ξ_k einhergehen), ergibt sich aus der Ungleichung (3.15). Falls nämlich die Entropie für die vorgegebenen und U, a_i sowie bestimmte $\xi_k = \xi_k^0$ ein Maximum besitzt, kann bei sämtlichen Änderungen der ξ_k nur eine Verringerung der Entropie eintreten. Dies wäre wegen der bewiesenen Eigenschaft, daß die Entropie anwachsen muß, oder, bei adiabatischen Prozessen, wenigstens konstant bleibt, nicht zulässig.

Als Bedingung für das Gleichgewicht erhalten wir also

$$S(U, a_i, \xi_k) = \max, \tag{3.25}$$

wenn $U = \text{const}$; $a_i = \text{const}$, und nur die inneren Parameter ξ_k geändert werden. Es ist evident, daß diese Bedingung für das Gleichgewicht erfüllt ist, wenn

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_i}\right)_{U, a_i} = 0; \qquad i = 1, 2, \ldots, \tag{3.26}$$

und

$$(d^2 S)_{U, a_i} = \sum_{k,h} \frac{\partial^2 S}{\partial \xi_k d\xi_h} d\xi_k \, d\xi_h < 0 \tag{3.27}$$

Die Parameter ξ_k betrachten wir dabei als unabhängige Variable, d. h. sie sollen durch keinerlei Beziehungen miteinander verknüpft sein.

Wenn das zweite Differential $(d^2 S)_{U, a_i}$ einen positiven Wert hat, liegt kein Gleichgewicht vor (gelegentlich wird in diesem Fall von einem instabilen Gleichgewicht gesprochen, aber dies dürfte kaum zweckmäßig sein). Wenn das zweite Differential verschwindet, müssen wie stets bei Extremumsaufgaben die höheren Differentiale besonders untersucht werden.

Wenn für ein System die Temperatur (das System befinde sich in einem Thermostaten) und außerdem die äußeren Parameter a_i vorgegeben sind, dann ist Gleichgewicht vorhanden, wenn die freie Energie $F(T, a_i, \xi_k)$ ein Minimum besitzt. Daß diese Bedingung für das Gleichgewicht ausreichend ist, ergibt sich daraus, daß isotherme Prozesse ohne Arbeitsleistung bei dem Minimalwert von F nicht zulässig sind. Die Bedingung für das Gleichgewicht ist also

$$F(T, a_i, \xi_k) = \min; \tag{3.28}$$

wenn $T = \text{const}$, $a_i = \text{const}$ und die inneren Parameter ξ_k geändert werden.

Ebenso wie bei der Formulierung der Bedingung für das Gleichgewicht mit Hilfe der Entropie ist das Gleichgewicht garantiert, wenn

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi_k}\right)_{T,\, a_i} = 0 \tag{3.29}$$

und

$$\left(d^2 F\right)_{T,\, a_i} > 0. \tag{3.30}$$

Falls verschiedene äußere Parameter gewählt werden, hat auch die freie Energie F, die in diesen Bedingungen auftritt (entsprechend den Überlegungen des § 27), verschiedene Bedeutung. Wenn speziell als äußerer Parameter das Volumen V benutzt wird, dann ist F die freie Energie im engeren Sinne, d. h. die Funktion Φ (vgl. § 27); wenn dagegen als äußerer Parameter der Druck p benutzt wird, wird aus F das thermodynamische Potential G.

Man wird sich natürlich die Frage stellen, ob die Bedingungen (3.25) und (3.28) nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig sind, um eine Aussage über das Gleichgewicht des Systems zu erlauben. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß, falls in einem System die Ungleichungen (3.15) oder (3.24) für irgendeinen gedachten Prozeß erfüllt sind, dieser Prozeß nicht unbedingt auch realisierbar zu sein braucht. Aus keiner Überlegung kann geschlossen werden, daß diese Bedingungen die einzigen Bedingungen sind, die die Realisierbarkeit des Prozesses garantieren.

Es gibt beispielsweise chemische Reaktionen, die bei bestimmten äußeren Bedingungen thermodynamisch zulässig sind (die freie Energie nimmt bei ihnen ab), die aber tatsächlich nur bei Vorhandensein entsprechender Katalysatoren vor sich gehen (andere Beispiele: Wachstumsformen eines Kristalls im Gleichgewicht, Entmagnetisierung einer Eisenprobe). Die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen können nur dann als notwendige Bedingungen für das Gleichgewicht angesehen werden, wenn sämtliche anderen Voraussetzungen für die Durchführbarkeit der Prozesse, die die Einstellung des Gleichgewichtes garantieren, erfüllt sind.

Die Entropie kann außer einem Maximum auch mehrere Maxima besitzen (die freie Energie entsprechend mehrere Minima). Das System hat in diesem Fall mehrere Gleichgewichtszustände. Derjenige Gleichgewichtszustand, dem das größte Maximum der Entropie (bzw. das kleinste Minimum der freien Energie) entspricht, heißt Zustand des absolut stabilen Gleichgewichts.

Die anderen Gleichgewichtszustände werden als metastabile Gleichgewichte bezeichnet, und bei bestimmten äußeren Bedingungen kann das System aus diesen Zuständen in das stabile Gleichgewicht übergehen.

Aufgabe

Es ist zu zeigen, daß für einen beliebigen inneren Parameter ξ die Gleichung $T\left(\frac{\partial S(U,a,\xi)}{\partial \xi}\right)_{U,a} = -\left(\frac{\partial F(T,a,\xi)}{\partial \xi}\right)_{T,a}$ gilt.

Lösung: Ausgehend von der Formel (3.8), $F = U - TS$, erhalten wir (für $a = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,a} d\xi + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\xi,a} dT = dU - S\,dT - T\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\xi,a} dU - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,a} d\xi.$$

Wegen (3.6) können die Glieder mit dU, wegen (3.11) die Glieder mit dT gekürzt werden, womit sich die geforderte Gleichung ergibt.

§ 34. Bemerkungen zur Präzisierung des physikalischen Inhaltes der Gesetze der Thermodynamik

Wir haben jetzt die Formulierungen für die wesentlichen Sätze der Thermodynamik abgeleitet, die sich auf das thermodynamische Gleichgewicht (§§ 6, 7, 8, 17 und 18) und auf die Prozesse beziehen, mit denen das Gleichgewicht erreicht werden kann (§§ 31, 32 und 33). Wenn auch der physikalische Sinn dieser Sätze im Rahmen der statistischen Thermodynamik eingehender und genauer erklärt werden kann, wollen wir uns doch schon hier in großen Zügen mit dieser Frage beschäftigen.

Bereits im Schluß des § 6 hatten wir gezeigt, was unter dem thermodynamischen Gleichgewicht zu verstehen ist, wenn man auch die Existenz der Schwankungen berücksichtigt, die als Folge der Wärmebewegung der Moleküle und anderer Teilchen, aus denen das System besteht, auftreten. Der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes eines Systems ist der mittlere Zustand des abgeschlossenen Systems, während einer sehr langen Zeit, bei definierten äußeren Bedingungen. Während des größten Teils dieser Zeit befindet sich das System in Zuständen nahe diesem Gleichgewicht.

Es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die im Kapitel II (§§ 17 und 18) dargelegten thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten ihren Sinn auch in der statistischen Thermodynamik behalten, also bei Berücksichtigung der Schwankungserscheinungen (solange Systeme betrachtet werden, die aus einer sehr großen Zahl von Teilchen bestehen). Es ist nur zu berücksichtigen, daß durch diese Gesetzmäßigkeiten die Mittelwerte der in ihnen auftretenden inneren Parameter zueinander in Beziehung gesetzt werden, so daß in ihnen beispielsweise der mittlere Gasdruck, die mittlere elektromotorische Kraft eines Elementes usw. einzusetzen sind.

Es muß bemerkt werden, daß keine scharfe Grenze zwischen „Erscheinungen, die zur phänomenologischen Thermodynamik gehören“, und „Schwankungserscheinungen“ gezogen werden kann. So haben wir beispielsweise in §§ 25 und 26 das Strahlungsgleichgewicht vom Standpunkt der phänomenologischen Thermodynamik behandelt. Den Zustand der Strahlung haben wir dabei, wie man es in der Optik macht, durch ihre Intensität oder ihre Energie beschrieben. Die in den §§ 25 und 26 abgeleiteten Gesetze von KIRCHHOFF und STEFAN-BOLTZMANN, ebenso wie die dort angedeutete Formel von PLANCK, beziehen sich, wenn wir sie vom Standpunkt des vorliegenden Paragraphen betrachten, auf die mittleren Werte

von Intensität und Energie der Strahlung. In beliebigen physikalischen Systemen existiert immer auch Strahlung, oder, mit anderen Worten, ein elektromagnetisches Feld, in dem nicht nur optische Frequenzen, sondern auch die niedrigeren Radiofrequenzen vertreten sind. Die Existenz dieser Strahlungen führt im Bereich der Radiofrequenzen zu Erscheinungen, die üblicherweise als „Wärmeschwankungen des Stromes" und „Wärmerauschen" bezeichnet werden. Diese Erscheinungen werden gewöhnlich als Schwankungserscheinungen betrachtet, und zu ihrer theoretischen Ableitung werden die Methoden der statistischen Thermodynamik benutzt. Dies erklärt sich nicht aus einer verschiedenen Natur der Erscheinungen im optischen Frequenzbereich einerseits und im Radiofrequenzbereich andererseits, sondern einfach dadurch, daß uns in diesen Bereichen verschiedene physikalische Größen interessieren. Entsprechend unseren experimentellen Möglichkeiten interessieren uns im Bereich der Radiofrequenzen der Strom in einem Leiter, der Unterschied von Potentialen in einer Kapazität und andere Größen, die *linear* von der elektromagnetischen Feldstärke abhängen. Die Mittelwerte dieser Größen sind im Wärmegleichgewicht gleich Null, so daß die Abweichungen von dem mittleren — verschwindenden — Mittelwert als Schwankungserscheinungen angesehen werden können. Als Maß für diese Größe dient das mittlere Quadrat des Stromes oder der Potentialdifferenz, die mit dem mittleren Quadrat der Vektoren des elektromagnetischen Feldes zusammenhängt. Wenn wir dieselbe Frage vom Standpunkt der Optik behandeln, interessiert uns von Anfang an die mittlere Energie bzw. Intensität des Feldes, wobei diese Größen quadratisch von den Vektoren des elektromagnetischen Feldes abhängen, so daß sie auch im Wärmegleichgewicht von Null verschieden sind.

Dieses Beispiel zeigt, daß es nicht möglich ist, dogmatisch zwischen Erscheinungen, die zur phänomenologischen Thermodynamik gehören, und Schwankungserscheinungen zu unterscheiden. Von dem allgemeineren Standpunkt der statistischen Thermodynamik erkennt man, daß eine solche Aufteilung durch die Fragestellung, aber nicht durch die Natur der Erscheinungen veranlaßt wird.

Die Gesetze über das Anwachsen der Entropie für irreversible adiabatische Prozesse (§ 31) und die entsprechenden Sätze über das Abnehmen der freien Energie bleiben auch in der statistischen Thermodynamik erhalten. Ihre Fassung wird dabei dahin präzisiert, daß sie im Mittel für eine große Zahl von Systemen gelten, die sich unter gleichartigen Bedingungen befinden. Weiter ist zu beachten, daß sich sämtliche bisher gegebenen Formulierungen (insbesondere diejenigen, die das thermodynamische Gleichgewicht (§ 6) betreffen) nur auf begrenzte Systeme beziehen. Eine Übertragung dieser Gesetze auf das Universum im Ganzen ist daher nicht ohne weiteres möglich. Die Extrapolation des Grundgesetzes, daß ein begrenztes System im Laufe der Zeit in einen Gleichgewichtszustand gelangt, wobei nicht einmal die Möglichkeit von Schwankungenserscheinungen berücksichtigt wurde, führte zu Aussagen rein spekulativen Charakters über den Wärmetod des Weltalls. Es muß bemerkt werden, daß diese Aussagen unmittelbar als Resultat einer Verallgemeinerung dieses einen Satzes auf das Weltall erhalten werden, aber keineswegs aus irgendwelchen speziellen mathematischen Formulierungen der Thermodynamik, die mit der Existenz der Entropie zusammenhängen. Wir werden daher die schwierige Frage der Thermodynamik des Universums nicht nur deshalb, weil ihre Betrachtung nur im Rahmen der statistischen Thermodynamik sinnvoll durchgeführt werden kann, hier nicht bringen, sondern auch deswegen, weil die Frage ohne Berücksichti-

gung der sämtlichen kosmologischen Probleme, d. h. der Probleme des Baues und der Entwicklung des Universums in seiner Gesamtheit, nicht klar dargestellt werden kann.

Aufgabe[1])

Die Gleichungen der Thermodynamik sind dazu zu verwenden, die Abhängigkeit des mittleren Schwankungsquadrates der elektrischen Ladung auf einem Kondensator von der Kapazität und Temperatur des Kondensators darzustellen.

Wir betrachten einen ebenen Luftkondensator, der durch einen Leiter geschlossen ist. Die mittlere Ladung auf seinen Belegungen ist im Gleichgewicht offenbar Null. Wegen der Existenz von Schwankungen werden stets gewisse Abweichungen von diesem Mittelwert existieren. Wenn das Produkt der Kapazität mit dem Außenwiderstand groß ist, dann sind die Erscheinungen in dem Kondensator im Sinne der Elektrodynamik quasistationär, so daß immer, wenn auf der einen Belegung die Ladung $+ e$ auftritt, auf der anderen Belegung eine entsprechende Ladung $- e$ erscheint. Der quadratische Mittelwert, $\overline{e^2}$, wird von Null verschieden sein.

Die Arbeit, die geleistet wird, wenn die Platten eines ebenen Kondensators um dx voneinander entfernt werden, ist gleich dem Produkt von dx mit der Anziehungskraft der beiden Platten, die $-\frac{D^2}{8\pi} \cdot S$ beträgt ($D =$ elektrische Induktion, $S =$ Fläche der Platten), so daß

$$dW = -\frac{1}{8\pi} D^2 S\, dx.$$

Wenn wir berücksichtigen, daß die Ladung auf der Platte $e = \frac{DS}{4\pi}$ beträgt und die Kapazität $C = \frac{S}{4\pi x}$ ($x =$ Abstand zwischen den Platten) ist, erhalten wir

$$dW = \frac{e^2}{2C^2} dC. \tag{1}$$

Für die Schwankung müssen wir, entsprechend dem früher Gesagten, den Mittelwert der Größe e^2 setzen, so daß $dW = + \overline{e^2} \frac{dC}{2C^2}$. Die Energie U des Systems setzt sich zusammen aus der inneren Energie $U_i(T)$, die von der Temperatur abhängt (die Abhängigkeit vom spezifischen Volumen berücksichtigen wir nicht, da wir seine Änderungen nicht betrachten wollen) und der Energie des Feldes in dem Kondensator, die gleich $\frac{\overline{e^2}}{2C}$ ist:

$$U = U_i(T) + \frac{\overline{e^2}}{2C}. \tag{2}$$

Offenbar spielt die Kapazität C die Rolle eines äußeren Parameters; der Einfachheit halber führen wir an Stelle von C den neuen äußeren Parameter $a = -\frac{1}{2C}$ ein. Wenn wir nun $\overline{e^2} = A$ setzen, erhalten wir an Stelle von (1):

$$dW = A\, da, \tag{3}$$

[1]) Diese Aufgabe und ihre Lösung wurde von G. S. Gorelik konstruiert und mir mitgeteilt. Sie kann als Beispiel für die Anwendung der phänomenologischen Thermodynamik auf Schwankungserscheinungen dienen.

so daß $\overline{e^2} = A$ die Rolle einer generalisierten äußeren Kraft spielt, die dem Parameter a entspricht. Weiter gibt die Formel (2)

$$U = U_i(T) - Aa. \tag{4}$$

Unter Benutzung von (2.66) erhalten wir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a,$$

und unter Benutzung von (4) ergibt sich für $A = A\,(a, T)$ eine partielle Differentialgleichung

$$a\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right) + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) = 0\,.$$

Die allgemeine Lösung läßt sich leicht finden, wenn wir die allgemeinen Methoden für partielle Differentialgleichungen erster Ordnung $\left(\text{oder einfach das Verfahren der Einsetzung neuer Variabler } \xi = \frac{a}{T}, \eta = aT\right)$. anwenden. Die Lösung hat die Form

$$A = f_1\left(\frac{a}{T}\right),$$

wobei $f_1\left(\frac{a}{T}\right)$ eine willkürlich wählbare Funktion ist.

Nach dem Übergang zu den Variablen $\overline{e^2}$ und C erhalten wir

$$\overline{e^2} = f\,(TC),$$

wobei f eine neue willkürliche Funktion bezeichnet. Aus der Thermodynamik folgt also, daß $\overline{e^2}$ eine Funktion des Produktes TC ist. Die Form der Funktion f bleibt unbestimmt. Die statistische Thermodynamik gibt diese Funktion in der Form:

$$f(TC) = kTC,$$

mit $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$ (BOLTZMANN-Konstante).

§ 35. Die Phasen. Stabilitätsbedingungen für ein System, das aus einer Phase besteht

In der Thermodynamik bezeichnen wir als Phase jedes einheitliche System (jeden einheitlichen Körper). Die physikalischen Eigenschaften an jedem Punkt eines solchen Systems sind untereinander gleich. Das Volumen eines Gases oder ein Stück eines Einkristalls betrachten wir als eine Phase. Verschiedene Kristallmodifikationen sehen wir als verschiedene Phasen an. Wenn sich ein System (Gas, Flüssigkeit) im Felde äußerer Kräfte befindet, z. B. in einem konstanten Schwerefeld, werden seine physikalischen Eigenschaften, z. B. die Dichte, in verschiedenen Höhen verschieden sein. Wir können es daher in sehr dünne horizontale Schichten unterteilen, deren jede wir als einheitlich ansehen und daher als Phase auffassen können. Eine Phase kann aus verschiedenen Komponenten bestehen (Gasgemische, flüssige und feste Lösungen).

Betrachten wir nunmehr ein System, das aus einer homogenen Phase besteht (gasförmig, flüssig oder kristallin). Wir wollen weiter annehmen, daß chemische Reaktionen in dem System nicht möglich seien. Ein Feld äußerer Kräfte soll fehlen.

Auf dieses System wenden wir die Bedingungen für das Gleichgewicht an und finden damit die Bedingungen für die Stabilität des Gleichgewichtszustandes. Als äußeren Parameter wählen wir den Druck und geben außerdem die Temperatur vor, das spezifische Volumen betrachten wir als inneren Parameter.

Um die Frage nach dem Gleichgewichtszustand lösen zu können, müssen wir den Ausdruck für die freie Energie ausrechnen (im gegebenen Falle, da der Druck als äußerer Parameter gegeben ist, benötigen wir das thermodynamische Potential), und zwar als Funktion von p, T und dem inneren Parameter v. Entsprechend unserer allgemeinen Methode (§ 30) müssen wir dazu das System durch Einführung zusätzlicher Kräfte auf isotherm-quasistatischem Wege in einen Zustand mit dem vorgegebenen Wert des inneren Parameters bringen, hierauf plötzlich die zusätzlichen Kräfte abschalten und die geleistete Arbeit bestimmen, die gleich der Differenz der freien Energien ist. Als zusätzliche äußere Kraft, unter deren Wirkung unser System bei dem spezifischen Volumen v sich im Gleichgewicht befindet, kann ein zusätzlicher äußerer Druck geeigneter Größe dienen. Der Wert dieses Druckes werde mit $P(v)$ bezeichnet.

Die Arbeit, die unser System bei isotherm-quasistatischem Anwachsen des Druckes von dem vorgegebenen Anfangswert bis zu $P(v)$ leistet, wird nicht nur vermöge der Änderung der freien Energie unserer Phase geleistet, sondern außerdem infolge der Änderung der potentiellen Energie des Gewichtes, das den notwendigen Druck ausübt. Die Arbeit ist daher gleich der Differenz der Werte des thermodynamischen Potentials $\Phi + pV$ für den Anfangs- und Endwert. Wenn wir mit $\varphi(v,T)$ die spezifische freie Energie (im engeren Sinne) unserer Phase und mit m ihre Masse bezeichnen, können wir die Arbeit in folgender Form schreiben:

$$m\left\{\varphi(v,T) + P(v)\cdot v - \varphi_0 - P_0 v_0\right\}. \tag{3.31}$$

Hierin ist $G_0 = m(\varphi_0 + P_0 v_0)$ das thermodynamische Potential des Anfangszustandes. Die Arbeit des Systems bei der plötzlichen Abschaltung des Zusatzgewichtes (unter plötzlicher Abschaltung wird ein Vorgang verstanden, der so schnell verläuft, daß während seines Ablaufes das Volumen unseres Systems keine Zeit zu einer Änderung hat) beträgt

$$m\,(P(v) - p)\,v. \tag{3.32}$$

Wenn wir den Ausdruck (3.32) aus (3.31) berechnen, erhalten wir die Differenz der freien Energie (des thermodynamischen Potentials) des willkürlichen Gleichgewichtszustandes im Anfang G_0 und des Nicht-Gleichgewichtszustandes (p, T, v). Wenn wir mit $G(p,T,v)$ das thermodynamische Potential bezeichnen, erhalten wir

$$G(p,T,v) = m\left\{\varphi(v,T) + p\,v\right\}. \tag{3.33}$$

Die Masse der Substanz sei m (in Molen oder in Gramm), $\varphi(T,v)$ die spezifische freie Energie, so daß $\Phi = \varphi\cdot m$. Das Volumen der Phase beträgt $V = m\cdot v$. Wie wir wissen, entspricht dem Zustande des Gleichgewichtes ein Minimum des thermodynamischen Potentials bei Variation allein der inneren Parameter (in unserem

Falle v) und konstant gehaltenem p und T. Damit $G = mg$ (wobei $g = g(p, T, v) = \varphi(v, T) + pv$ das spezifische thermodynamische Potential bedeutet) ein Minimum wird, muß vor allem $\left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_{p,T}$ verschwinden, d. h.

$$\left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_{p,T} = \frac{\partial \varphi}{\partial v} + p = 0. \tag{3.34}$$

Hieraus ergibt sich die bereits vorher bekannte Beziehung $p = -\frac{\partial \varphi}{\partial v}$: die Zustandsgleichung. Das Verschwinden der ersten Ableitung $\frac{\partial g}{\partial v}$ reicht als Bedingung für das Minimum noch nicht aus, es ist außerdem das Vorzeichen der zweiten Ableitung zu untersuchen. Falls dieses positiv ist, besitzt g an der gegebenen Stelle ein Minimum, und das Gleichgewicht ist stabil. Die zweite Ableitung ist

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial v^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v}. \tag{3.35}$$

Dies bedeutet, daß der Gleichgewichtszustand stabil ist, falls

$$\frac{\partial p}{\partial v} < 0, \tag{3.36}$$

d. h. falls mit einer Vergrößerung des Volumens der Druck fällt.

Falls $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$, besitzt g ein Maximum, so daß das Gleichgewicht instabil ist und ähnliche Zustände keine Gleichgewichte darstellen.

Der Fall, daß $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, bedarf einer besonderen Untersuchung.

§ 36. Phasenumwandlungen

Als Phasenumwandlung wird der Übergang einer Substanz von einem Zustand in einen anderen bezeichnet: Der Übergang vom festen Zustand in den flüssigen oder gasförmigen, vom flüssigen in den gasförmigen, von einer Kristallform in eine andere. Außerdem versteht man darunter z. B. die Übergänge von dem ferromagnetischen Zustand in den paramagnetischen, den Übergang einer Reihe von Metallen in den supraleitenden Zustand. Die Anwendung der Thermodynamik erlaubt, eine Klassifikation der Phasenumwandlungen zu geben und eine Reihe allgemeiner Beziehungen dafür abzuleiten.

Betrachten wir ein System im Gleichgewicht, das aus zwei Phasen besteht, von denen sich die eine in die andere umwandeln kann. Den Zustand des Systems bestimmen wir durch den Druck p, die Temperatur T und drei unabhängige innere Parameter: Die spezifischen Volumina der ersten und der zweiten Phase v_1 und v_2, sowie die Masse der ersten Phase m_1 (die Masse der zweiten Phase ist $m_2 = m - m_1$, wobei m die vorgegebene Gesamtmasse beider Phasen ist).

Wir werden nun zeigen, daß die Bedingung für das Gleichgewicht aus zwei Forderungen besteht: Erstens muß der Druck in beiden miteinander in Berührung stehenden Phasen gleich sein (eine Bedingung, die für das mechanische Gleichgewicht

im System notwendig ist, über die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Bedingung vgl. unten § 42):

$$p_1 = p_2 = p \tag{3.37}$$

und zweitens müssen die spezifischen thermodynamischen Potentiale g_1 und g_2 beider Phasen übereinstimmen:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T). \tag{3.38}$$

Um diese Gleichgewichtsbedingungen zu erhalten, können wir von der Bedingung, daß das thermodynamische Potential unseres zweiphasigen Systems ein Minimum haben muß, Gebrauch machen. Dieses thermodynamische Potential $G\,(p, T; v_1, v_2, m_1)$ können wir angeben, wenn wir von denselben Voraussetzungen ausgehen, mit deren Hilfe wir G für das einphasige System im vorhergehenden Paragraphen abgeleitet haben.

Im Zustande des Gleichgewichts, bei dem der Druck in der ersten Phase seinen Gleichgewichtswert besitzt, der durch das spezifische Volumen v_1 definiert wird (wir bezeichnen ihn mit $P_1\,(v_1)$), während in der zweiten Phase der Gleichgewichtsdruck $P_2\,(v_2)$ entsprechend einem spezifischen Volumen v_2 beträgt, ist das thermodynamische Potential unseres Systems aus zwei Phasen gleich der Summe der thermodynamischen Potentiale seiner Phasen:

$$m_1 \{ \varphi_1\,(v_1, T) + P_1(v_1)\, v_1 \} + m_2 \{ \varphi_2(v_2, T) + P_2(v_2)\, v_2 \}. \tag{3.39}$$

Bei „plötzlicher" Druckänderung an der ersten Phase von $P_1\,(v_1)$ bis auf p leistet die erste Phase die Arbeit

$$m_1 v_1 \{ P_1(v_1) - p \}, \tag{3.40}$$

während die zweite Phase bei der Druckänderung von $P_2\,(v_2)$ bis p die Arbeit

$$m_2 v_2 \{ P_2(v_2) - p \} \tag{3.41}$$

leistet. Wenn wir aus (3.39) die Ausdrücke für die Arbeiten (3.40) und (3.41) errechnen, erhalten wir den Wert für das thermodynamische Potential in dem uns interessierenden Zustand

$$G\,(p, T; v_1, v_2, m_1) = m_1(\varphi_1 + p v_1) + m_2(\varphi_2 + p v_2). \tag{3.42}$$

Um die Bedingungen für das Gleichgewicht zu erhalten, ist das Minimum von G bei konstantem p und T zu suchen. Dazu ist die erste Ableitung von G gleich Null zu setzen:

$$dG = 0. \tag{3.43}$$

Durch Differenzieren erhalten wir

$$dG = m_1\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial v_1} + p\right) d v_1 + m_2\left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial v_2} + p\right) d v_2 + (\varphi_1 + p v_1) dm_1 + (\varphi_2 + p v_2) dm_2 = 0.$$

Wenn wir berücksichtigen, daß $dm_2 = -dm_1$ und v_1, v_2, und m_1 unabhängige Variable sind, erhalten wir

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial v_1} = -p\,; \qquad \frac{\partial \varphi_2}{\partial v_2} = -p \tag{3.44}$$

und

$$\varphi_1 + p v_1 = \varphi_2 + p v_2. \tag{3.45}$$

Da $\frac{\partial \varphi_1}{\partial v_1} = p_1$ und $\frac{\partial \varphi_1}{\partial v_2} = p_2$ ist, erkennen wir, daß die Gleichung (3.44) die Tatsache ausdrückt, daß der Druck in den beiden Phasen gleich ist: $p_1 = p_2 = p$. Die Gleichung (3.45) drückt die Gleichheit der spezifischen thermodynamischen Potentiale $g_1 = \varphi_1 + pv_1$ und $g_2 = \varphi_2 + pv_2$ aus. Die Masse der Phasen geht in die Bedingung für das Gleichgewicht nicht ein: Durch eine Änderung der Masse der Phasen wird das Gleichgewicht nicht gestört, wenn die Dichte der Phasen unverändert bleibt. Die Gleichungen (3.44) und (3.45) geben also 3 Gleichungen für die Größen v_1, v_2, p, T. Aus ihnen kann v_1, v_2 eliminiert und (3.45) in der Form

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \tag{3.46}$$

geschrieben werden. Durch diese Bedingung sind die Werte von Temperatur und Druck verknüpft, bei denen allein Gleichgewicht bestehen kann. Durch Auflösung von (3.46) nach p erhalten wir

$$p = p_s(T) \tag{3.47}$$

die auf der T, p-Ebene durch eine Kurve abgebildet wird: *Die Gleichgewichtskurve beider Phasen.* Für den Fall der Verdampfung ist das die Kurve des gesättigten Dampfes, für den Schmelzvorgang die Kurve, die die Abhängigkeit zwischen Schmelztemperatur und Druck darstellt.

Die in der Natur vorkommenden Phasenumwandlungen lassen sich in zwei Klassen einteilen: Phasenumwandlung erster und zweiter Art.

Phasenumwandlungen *erster Art* sind dadurch charakterisiert, daß sich bei ihnen die Werte von Energie und spezifischem Volumen diskontinuierlich ändern, so daß bei diesen Übergängen Wärme verbraucht (oder entwickelt) wird (Umwandlungswärme). Zu dieser Gruppe gehören der Schmelzvorgang, die Verdampfung, die Sublimation, viele Übergänge aus einer Kristallform in eine andere, z. B. die Umwandlung von Schwefel aus der rhombischen in die monokline Form.

Als Phasenübergänge *zweiter Art* werden Umwandlungen bezeichnet, bei denen die Werte von Energie und spezifischem Volumen keine plötzlichen Änderungen erleiden: Bei dem Übergang wird Wärme weder entwickelt noch aufgenommen, dagegen finden plötzliche Änderungen der Werte für die spezifische Wärme, den Wärmeausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität am Umwandlungspunkte statt. Beispiele für solche Phasenumwandlungen sind: Der Übergang des Eisens in den paramagnetischen Zustand am CURIE-Punkt, der Übergang von Metallen in den supraleitenden Zustand bei niedrigen Temperaturen, der Übergang flüssigen Heliums vom Zustand I in den Zustand II und viele Umwandlungen in Kristallen.

Für Übergänge *erster Art* verläuft, entsprechend der Bedingung (3.38), das thermodynamische Potential im Umwandlungspunkt kontinuierlich, während die ersten Ableitungen $\frac{\partial g}{\partial p} = v$ und $\frac{\partial g}{\partial T} = -s$ (s ist die spezifische Entropie), sich sprunghaft ändern. Der Sprung in der Entropie ist gleich der Übergangswärme, dividiert durch die absolute Temperatur. Beim Übergang aus der ersten in die zweite Phase wird von der Masse dm_2 die Wärmemenge $dQ = q_{12}\, dm_2$ verbraucht, wobei q_{12} die Übergangswärme für die Masseneinheit ist. Andererseits haben wir für jeden reversiblen Prozeß (unser betrachteter Übergang verläuft aber ohne Störung der Gleichgewichtes, also quasistatisch, reversibel) $dQ = T\, dS$ mit $dS = (s_2 - s_1)\, dm_2$, so daß

$$q_{12} = T(s_2 - s_1). \tag{3.48}$$

Außerdem ist die Wärmemenge gleich dem Sprung in der spezifischen Enthalpie h. Der Übergang erfolgt bei konstantem Druck, und folglich ist $dQ = dH$, woraus sich

$$q_{12} = h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1) \tag{3.49}$$

ergibt. h_1 und h_2 sind die spezifischen Enthalpien der ersten und der zweiten Phase.

Für Übergänge der *zweiten Art* ändern sich im Umwandlungspunkt (auf der Gleichgewichtskurve) nicht nur die g kontinuierlich, sondern auch die ersten Ableitungen $\frac{\partial g}{\partial p} = v$, $\frac{\partial g}{\partial T} = -s$, nur die zweiten Ableitungen

$$\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} = \frac{\partial v}{\partial p};\quad \frac{\partial^2 g}{\partial p\, \partial T} = \frac{\partial v}{\partial T};\quad \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = -\frac{c_p}{T}$$

erleiden eine sprunghafte Änderung.

Aufgaben

1. Es sind die Bedingungen für das Gleichgewicht von zwei Phasen aus der Maximalbedingung für die Entropie abzuleiten.

2. Es sind die Bedingungen für das Gleichgewicht von zwei Phasen aus der Minimumsbedingung für die freie Energie abzuleiten.

§ 37. Phasenumwandlungen erster Art. Die Gleichung von Clausius-Clapeyron

Für Phasenübergänge erster Art existiert ein Zusammenhang zwischen der Übergangswärme, dem Sprung im spezifischen Volumen und der Neigung der Übergangskurve. Die Gleichung, die diesen Zusammenhang darstellt, wird als Clausius-Clapeyronsche Gleichung bezeichnet.

Für sämtliche Punkte der Übergangskurve sind die Bedingungen (3.38)

$$g_1(p, T) - g_2(p, T) = 0$$

erfüllt. Durch Differentiation dieser Bedingung erhalten wir

$$\frac{\partial(g_1 - g_2)}{\partial T} dT + \frac{\partial(g_1 - g_2)}{\partial p} dp = 0. \tag{3.50}$$

Hierbei beziehen sich dT und dp auf eine Verschiebung längs der Gleichgewichtskurve, so daß $dp = p_s'(T)\, dT$. Unter Berücksichtigung von $\frac{\partial g_1}{\partial T} = -s_1$, $\frac{\partial g_2}{\partial T} = -s_2$, $s_2 - s_1 = \frac{q_{12}}{T}$, sowie der Tatsache, daß $\frac{\partial g_1}{\partial p} = v_1$ und $\frac{\partial g_2}{\partial p} = v_2$ erhalten wir

$$\frac{q_{12}}{v_2 - v_1} = T \frac{dp_s}{dT}. \tag{3.51}$$

Dies ist die Gleichung von Clausius-Clapeyron. Wie bereits gesagt wurde, ist die Ableitung $\frac{dp_s}{dT}$ längs der Gleichgewichtskurve zu nehmen: Im Falle des Überganges einer Flüssigkeit in den Dampf ist es beispielsweise eine Ableitung, die längs der

Kurve zu nehmen ist, die die Abhängigkeit des Druckes des gesättigten Dampfes von der Temperatur darstellt.

Aus der Gleichung (3.51) ergeben sich folgende Aussagen: Beim Übergang von dem flüssigen Zustand in den gasförmigen, bei dem sich das Volumen vergrößert ($v_2 > v_1$), wird Wärme verbraucht, d. h. es ist $q_{12} > 0$ (Wärme wird verbraucht); hieraus folgt, daß $\frac{dp_s}{dT} > 0$. Etwas Ähnliches gilt im allgemeinen für den Schmelzvorgang, gelegentlich allerdings gibt es Ausnahmen. Beim Schmelzen von Eis ist $v_2 < v_1$; es ist $q_{12} > 0$; in diesem Falle wird $\frac{dp_s}{dT} < 0$, und die Kurve hat umgekehrte Neigung. Dies bedeutet, daß beim Schmelzen von Eis bei einer Erhöhung des Druckes sich die Schmelztemperatur erniedrigt.

Aufgabe

Es ist die angenäherte Temperaturabhängigkeit für den Dampfdruck des gesättigten Dampfes unter folgenden vereinfachenden Annahmen darzustellen:

a) Die Temperatur soll der kritischen nicht gar zu nahe kommen, d. h. der Dampfdruck soll entsprechend klein sein;

b) in dem betrachteten Temperaturintervall soll die latente Verdampfungswärme q als konstant angenommen werden können.

Lösung: In der Gleichung von CLAUSIUS - CLAPEYRON $\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}$ (v_2 = spezifisches Volumen des Dampfes, v_1 der Flüssigkeit) kann wegen der Voraussetzung a) v_1 gegen v_2 vernachlässigt und der Dampf als ideales Gas angesehen werden, d. h. es gilt $v_2 = \frac{RT}{Mp}$, worin M das Molekulargewicht und R die molare Gaskonstante bedeuten.

Wegen der Bedingung b) läßt sich die Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON ohne weiteres integrieren, und wir erhalten die Lösung

$$p \approx \text{const} \cdot e^{-\frac{qM}{RT}}$$

(Für Wasser nahe der Siedetemperatur stellt diese Gleichung eine gute Annäherung dar.)

§ 38. Gleichgewicht dreier Phasen

Im Falle des Gleichgewichtes dreier Phasen ist es notwendig, daß sich je zwei von ihnen untereinander im Gleichgewicht befinden. Diese Bedingung führt zu den Gleichungen

$$p_1 = p_2 = p_3 = p \tag{3.52}$$

und

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) = g_3(p, T). \tag{3.53}$$

Auf diese Weise ergeben sich die beiden Gleichungen

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \tag{3.54}$$

und

$$g_2(p, T) = g_3(p, T) \tag{3.55}$$

für die beiden Variablen p und T. Gleichgewicht zwischen drei Phasen kann daher nur für ganz bestimmte Werte des Druckes und der Temperatur existieren. Diese

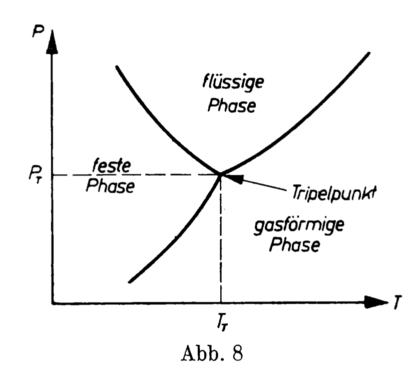


Abb. 8

Werte charakterisieren den sogenannten Tripelpunkt (vgl. Abb. 8). Der Tripelpunkt für Wasser besitzt die Koordinaten $t = 0{,}0078^\circ$C, $p = 0{,}006$ Atm.

Aufgabe

Es ist zu erklären, warum in der Nähe des Tripelpunktes die Gleichgewichtskurve (p, T) für den Übergang fester Körper — Dampf eine steilere Neigung gegen die Temperaturachse besitzt als die Gleichgewichtskurve für den Übergang Flüssigkeit — Dampf.

Lösung: Der beschriebene Verlauf der Kurven in der Nähe des Tripelpunktes ergibt sich unmittelbar aus der Gleichung von Clausius-Clapeyron und dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$q_{\text{Sublimation}} = q_{\text{Schmelzen}} + q_{\text{Verdampfung}},$$

worin q_i die entsprechenden Wärmetönungen für die Übergänge sind, wobei angenommen wird, daß das spezifische Volumen des Gases wesentlich größer als die spezifischen Volumina der festen und der flüssigen Phase ist.

§ 39. Die Fläche des thermodynamischen Potentials

Kehren wir zum Gleichgewicht zweier Phasen zurück: einer flüssigen und einer gasförmigen. Für den Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand, ebenso wie für andere Fälle von Phasenumwandlungen erster Art, ist die Tatsache charakteristisch, daß unterkühlte und überhitzte Phasen möglich sind (unterkühlter Dampf und überhitzte Flüssigkeit). Unter bestimmten Bedingungen, von denen später noch die Rede sein wird (§ 41), kann sich ein Körper im gasförmigen Zustand bei Drucken

befinden, die über dem Sättigungsdruck bei der gegebenen Temperatur liegen, d. h. in Punkten, die über der Kurve $p = p_s$ (T) liegen. Ebenso kann sich ein Körper in flüssigem Zustand bei Werten von p und T befinden, denen Punkte unterhalb dieser Kurve entsprechen. Diese Tatsache weist darauf hin, daß der Phasenübergang in diesen Fällen nicht erfolgt, weil der flüssige Zustand im Gebiet unterhalb der Übergangskurven instabil wird (bzw. oberhalb dieser Kurve der gasförmige Zustand), sondern weil unterhalb der Übergangskurve der gasförmige Zustand größere Stabilität besitzt. Das thermodynamische Potential für eine gegebene Masse einer Substanz im flüssigen Zustand ist im Bereich der p, T-Werte unterhalb der Übergangskurve größer als für den gasförmigen Zustand, und umgekehrt für Punkte oberhalb dieser Kurve.

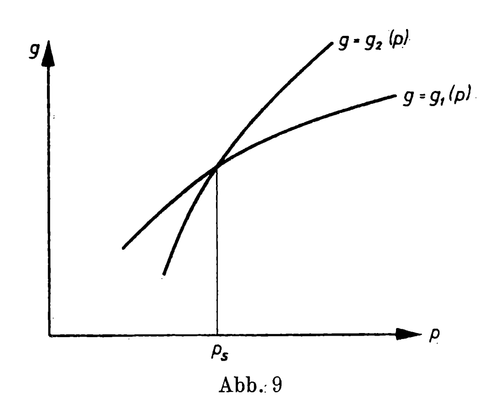


Abb. 9

Wenn wir dies berücksichtigen, können wir in der Abb. 9 den Gang des spezifischen thermodynamischen Potentials $g = g\ (p,\ T)$ in Abhängigkeit von dem Druck p (bei vorgegebener Temperatur) darstellen. Die Kurven $g = g_1\ (p)$ für die Flüssigkeit und $g = g_2\ (p)$ für den Dampf steigen mit wachsendem p, so daß $\frac{\partial g}{\partial p} = v > 0$, und sind nach oben konvex. Infolgedessen sind für beide Kurven die Bedingungen für die Stabilität des Zustandes $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$ in einem gewissen Wertebereich auf beiden Seiten von dem Übergangspunkt $p = p_s$ erfüllt, so daß

$$\frac{\partial^2 g_1}{\partial p^2} = \frac{\partial v_1}{\partial p} < 0; \quad \frac{\partial^2 g_2}{\partial p^2} = \frac{\partial v_2}{\partial p} < 0.$$

Die Kurven $g = g_1(p)$ und $g = g_2(p)$ haben also das Aussehen, wie es in Abb. 9 gezeigt ist.

Für $p > p_s$ ist $g_1 < g_2$, so daß dem Minimum des thermodynamischen Potentials $G = m_1 g_1 + m_1 g_2$ der gasförmige Zustand der gesamten Masse entspricht, ebenso wie für $p < p_s$ der flüssige Zustand.

Wenn wir außerdem die Temperaturänderung berücksichtigen, erhalten wir eine „Fläche des thermodynamischen Potentials“ $g = g(p, T)$ in dem Raume der drei Variablen.

§ 40. Der kritische Punkt

Wie die Erfahrung lehrt, endet die Übergangskurve (auf der p, T-Ebene) für den Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand in einem bestimmten Punkt, dem „kritischen Punkt“. Diesem entspricht eine bestimmte Temperatur $T_\varkappa$, ein bestimmter Druck $p_\varkappa$ und ein bestimmtes spezifisches Volumen $v_\varkappa$, das nach der Zustandsgleichung mit $T_\varkappa$ und $p_\varkappa$ zusammenhängt. Auf der Kurve, die die Zustandsgleichung in der v, p-Ebene darstellt, wird der kritische Punkt durch einen Punkt K dargestellt. Isothermen, die oberhalb dieses Punktes verlaufen, haben einen glatten Verlauf und besitzen keinen horizontalen Teil, der einer Kondensation entspricht. Für Temperaturen, die oberhalb der kritischen Temperatur liegen, verschwindet der Unterschied zwischen Gas (Dampf) und Flüssigkeit. Für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur existieren Phasenübergänge aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand.

Wir wollen nun versuchen, die Eigenschaften einer Substanz im kritischen Punkt und seiner Umgebung zu erklären. Wir suchen dazu zunächst die Form des thermodynamischen Potentials $g(p, T, v) = \varphi(v, T) + pv$ als Funktion von p, T und v (v als innerer Parameter) (vgl. § 35) in der Nähe des kritischen Punktes. Dazu nehmen wir an, daß $g(p, T, v)$ sich in der Nähe des kritischen Punktes in eine Potenzreihe nach Potenzen von $v - v_\varkappa, p - p_\varkappa, T - T_\varkappa$ entwickeln läßt. Es muß bemerkt werden, daß der kritische Zustand in physikalischer Hinsicht eine Besonderheit darstellt, obige Annahme ist daher nur gerechtfertigt, wenn die Ergebnisse, die mit ihrer Hilfe erhalten werden, mit dem Experiment in Übereinstimmung bleiben.

Wie in § 35 gezeigt wurde, existiert für Werte von p, T und den entsprechenden Wert v, der sich aus der Bedingung $\frac{\partial g}{\partial v} = 0 \left(\text{d.h. aus der Zustandsgleichung } p = -\frac{\partial \varphi}{\partial v}\right)$ ergibt, sofern die zweite Ableitung $\frac{\partial^2 g}{\partial v^2} > 0$, ein stabiler Zustand unseres einphasigen Systems. Wegen des monotonen Verlaufs der Funktion $g(p, T, v)$ haben wir in der Nähe dieser Werte p, T, v ebenfalls einen stabilen Zustand des einphasigen Systems zu erwarten, da in einer ausreichend nahen Umgebung des Punktes p, T die Größe $\frac{\partial^2 g}{\partial v^2} \left(\text{bei } \frac{\partial g}{\partial v} = 0\right)$ ihr positives Vorzeichen behält. In der Umgebung eines solchen Punktes existiert also ein einziger stabiler Zustand, dessen Volumen v sich mit einer Änderung von p und T monoton ändert.

Es ergibt sich hieraus, daß im kritischen Punkt die Bedingung $\frac{\partial^2 g}{\partial v^2} > 0$ nicht erfüllt sein kann, da für bestimmte Werte p und T, die unendlich nahe zu $p_\varkappa$ und $T_\varkappa$ liegen, zwei verschiedene stabile Zustände existieren: der flüssige und der gasförmige Zustand mit verschiedenen Werten des spezifischen Volumens v. Im kritischen Punkte kann auch ein negativer Wert für $\frac{\partial^2 g}{\partial v^2}$ nicht auftreten, da in diesem Falle der kritische Zustand instabil wäre.

Wir müssen daraus folgern, daß im kritischen Punkt $\frac{\partial^2 g}{\partial v^2}$ verschwindet. Für $p = p_\varkappa$, $T = T_\varkappa$, $v = v_\varkappa$ haben wir also

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial v^2}\right)_\varkappa = 0 \tag{3.56}$$

und natürlich

$$\left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_\varkappa = 0. \tag{3.57}$$

Da im kritischen Punkt die zweite Ableitung $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial v^2}\right)_\varkappa$ verschwindet, muß, damit der kritische Zustand stabil ist, auch die dritte Ableitung $\left(\frac{\partial^3 g}{\partial v^3}\right)_\varkappa$ verschwinden (eine notwendige Bedingung für das Minimum von g bei $\frac{\partial g}{\partial v} = 0$ und $\frac{\partial^2 g}{\partial v^2} = 0$; dies ist der im § 35 angeführte Sonderfall) und $\left(\frac{\partial^4 g}{\partial v^4}\right)_\varkappa$ einen positiven Wert haben. Wir haben also

$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial v^3}\right)_\varkappa = 0; \qquad \left(\frac{\partial^4 g}{\partial v^4}\right)_\varkappa > 0 \tag{3.58}$$

Da $\quad \frac{\partial g}{\partial v} = \frac{\partial \varphi}{\partial v} + p = 0$, ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 g}{\partial v^2} &= \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v} \\ \frac{\partial^3 g}{\partial v^3} &= \frac{\partial^3 \varphi}{\partial v^3} = -\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \\ \frac{\partial^4 g}{\partial v^4} &= \frac{\partial^4 \varphi}{\partial v^4} = -\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \end{aligned}\right\} \tag{3.59}$$

Im kritischen Punkt muß also die Gleichung

$$p = -\frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial v} \tag{3.60}$$

erfüllt sein. (Die Zustandsgleichung muß eine Form haben, mit der das Verhalten des Körpers in der Nähe des kritischen Punktes beschrieben werden kann, so daß selbstverständlich die Zustandsgleichung des idealen Gases nicht benutzbar ist). Außerdem müssen im kritischen Punkt zwei Gleichungen erfüllt sein, die wir erhalten, wenn wir die erste und zweite Ableitung des Ausdrucks (3.60) gleich Null setzen:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \tag{3.61}$$

und

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \tag{3.62}$$

$\left(\text{außerdem muß } \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} < 0 \text{ sein}\right)$.

Die Lösung der drei Gleichungen (3.60), (3.61) und (3.62) ergibt drei Größen $p_\varkappa$, $T_\varkappa, v_\varkappa$, die den kritischen Zustand beschreiben. Da wir vorausgesetzt haben, daß sich g in eine TAYLOR-Reihe entwickeln läßt, können wir g in der Nähe des kritischen Punktes in folgender Form darstellen:

$$g(p, T, v) = \varphi(v, T) + pv = pv + \varphi(v_\varkappa, T) + (v - v_\varkappa)\,\varphi_V(v_\varkappa, T) + \\ + \frac{1}{2}(v - v_\varkappa)^2\,\varphi_{VV}(v_\varkappa, T) + \frac{1}{3!}(v - v_\varkappa)^3\,\varphi_{VVV}(v_\varkappa, T) + \\ + \frac{1}{4!}(v - v_\varkappa)^4\,\varphi_{VVVV}(v_\varkappa, T) + \dots \tag{3.63}$$

wobei die Bezeichnungen $\varphi_V(v, T) = \frac{\partial \varphi}{\partial v}$; $\varphi_{VV} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2}$ *usf.* eingeführt wurden.

Mit Hilfe der Gleichungen (3.59) bis (3.62) können wir schreiben (unter Einführung der Bezeichnung $\tau = T - T_\varkappa$)

$$\begin{aligned} \varphi(v_\varkappa, T) &= \varphi(v_\varkappa, T_\varkappa) + \tau s_\varkappa \\ \varphi_V(v_\varkappa, T) &= \varphi_V(v_\varkappa, T_\varkappa) + \tau\varphi_{VT}(v_\varkappa, T_\varkappa) = -p_\varkappa - \tau p_T \\ \varphi_{VV}(v_\varkappa, T) &= \varphi_{VV}(v_\varkappa, T_\varkappa) + \tau\varphi_{VVT}(v_\varkappa, T_\varkappa) = -p_V - \tau p_{VT} = -\tau p_V T + \dots \\ \varphi_{VVV}(v_\varkappa, T) &= -\tau p_{VVT} + \dots \\ \varphi_{VVVV}(v_\varkappa, T) &= -p_{VVV} \end{aligned} \tag{3.64}$$

Hierbei werden die Bezeichnungen $s_\varkappa = -\left(\frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial T}\right)_{V=V_\varkappa,\, T=T_\varkappa} = s\,(v_\varkappa, T_\varkappa)$;

$$p_T = \left(\frac{\partial p(v, T)}{\partial T}\right)_{V\ V_\varkappa,\, T=T_\varkappa}; \quad p_V = \left(\frac{\partial p(v, T)}{\partial v}\right)_{V=V_\varkappa,\, T=T_\varkappa}$$

$$p_{V,T} = \left(\frac{\partial^2 p(v, T)}{\partial v\, \partial T}\right)_{V=V_\varkappa,\, T=T_\varkappa}; \quad p_{VVV} = \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{V=V_\varkappa,\, T=T_\varkappa} \text{ usw.}$$

benutzt. In dieser Entwicklung wurden überall die ersten nicht verschwindenden Glieder der Zerlegung nach τ berücksichtigt. Durch Einsetzen von (3.64) in (3.63) ergibt sich mit den Bezeichnungen $\pi = p - p_\varkappa$, $\omega = v - v_\varkappa$ die Gleichung

$$g(p, T, v) = g(p_\varkappa, T_\varkappa, v_\varkappa) + \pi v_\varkappa - \tau s_\varkappa + (\pi - \tau p_T)\,\omega \\ - p_{VT}\frac{\tau\omega^2}{2} - p_{VVV}\frac{\tau\omega^3}{3!} - p_{VVV}\frac{\omega^4}{4!}. \tag{3.65}$$

Die Gleichgewichtsbedingung führt auf die Gleichung

$$\frac{\partial g}{\partial v} = (\pi - \tau p_T) - p_{VT}\tau\omega - p_{VVT}\frac{\tau\omega^2}{2} - p_{VVV}\frac{\omega^3}{6} = 0. \tag{3.66}$$

Die zweite Ableitung, durch die die Stabilität des Zustandes bestimmt wird, ist

$$\frac{\partial^2 g}{\partial v^2} = -p_{VT}\tau - p_{VVT}\tau\omega - p_{VVV}\frac{\omega^2}{2}. \tag{3.67}$$

Zur Auflösung der Gleichung (3.66), durch die die Gleichgewichtsbedingung ausgedrückt wird, führen wir die Bezeichnungen

$$\xi = \omega + \tau \frac{p_{VVT}}{p_{VVV}}; \qquad B = 6\tau \frac{p_{VT}}{p_{VVV}}; \qquad A = -\frac{6(\pi - \tau p_T)}{p_{VVV}} \tag{3.68}$$

ein. Wenn wir nun sämtliche Potenzen von τ und π außer der ersten vernachlässigen, erhalten wir aus der Gleichung (3.66) die Form

$$\xi^3 + B\xi + A = 0, \tag{3.69}$$

mit

$$\frac{\partial^2 g}{\partial v^2} = -\frac{1}{2} p_{VVV} \left\{ \xi^2 + \frac{1}{3} B \right\}. \tag{3.70}$$

Die Bestimmung des Wertes von ω, der dem Gleichgewicht entspricht, führt also auf die Lösung der kubischen Gleichung (3.69). Die Diskriminante dieser Gleichung, durch die, wie bekannt, die Eigenschaften ihrer Wurzeln bestimmt werden, ist

$$\Delta = \frac{1}{4} A^2 + \frac{1}{27} B^3 = \frac{36}{p_{VVV}^2} \left\{ \frac{1}{4} (\pi - \tau p_T)^2 + \frac{2}{9 p_{VVV}} \tau^3 p_{VT}^3 \right\}. \tag{3.71}$$

Wenn $\Delta > 0$, hat die Gleichung (3.69) eine reelle Wurzel (und zwei komplexe). Dies ist folglich der Bereich der Werte von π und τ, für die nur eine Phase existieren kann. Wenn $\Delta < 0$, hat die Gleichung (3.69) drei reelle Wurzeln. Aus (3.70) ist zu erkennen, daß für die größte und die kleinste von ihnen $\frac{\partial^2 g}{\partial v^2} > 0$, diese Wurzeln entsprechen stabilen Gleichgewichtszuständen; für die dritte Wurzel ist $\frac{\partial^2 g}{\partial v^2} < 0$, so daß sie einem instabilen Zustand entspricht. Für Werte von τ und π, für die $\Delta < 0$, haben wir also zwei Zustände, von denen jeder stabil ist: den flüssigen und den gasförmigen. In diesem Bereich liegt die Kurve des Phasenüberganges erster Art: Flüssigkeit — Dampf (vgl. Abb. 10).

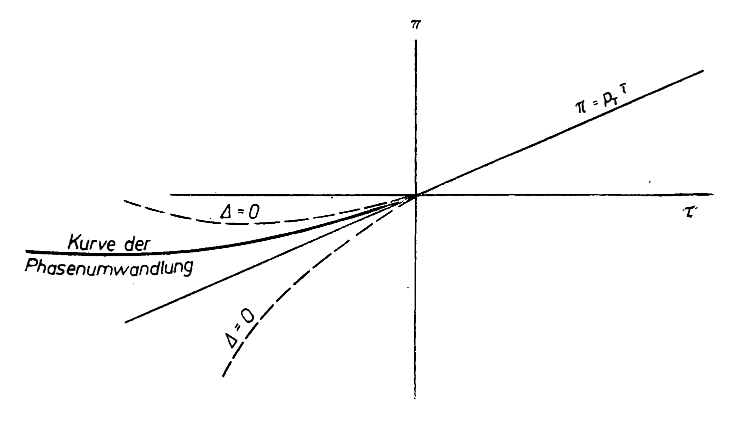


Abb. 10

Dieser Bereich der zwei stabilen Zustände ist, wie sich aus (3.71) ergibt, durch zwei Zweige der halbkubischen Parabel $\Delta = 0$ begrenzt, deren Gleichung

$$\pi = p_T \tau \pm \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\frac{p_{VT}^3 \tau^3}{p_{VVV}} \right)^{1/2} \tag{3.72}$$

ist, und zu der die Gerade $\pi = p_T \tau$ im kritischen Punkt $\pi = 0$, $\tau = 0$ die Tangente darstellt. Durch diese Gerade wird also die Richtung bestimmt, unter der die Kurve in den kritischen Punkt einmündet.

Der gasförmige Zustand entspricht der Lösung der Gleichung (3.69), für die $\omega = \omega_1$ (und infolgedessen auch $v = v_\varkappa + \omega_1$) den größeren Wert besitzt; dem flüssigen Zustand entspricht die kleinere Wurzel ω_2 der Gleichung (3.69), ihm entspricht der kleinere Wert des spezifischen Volumens.

In dem Bereich, in dem zwei Zustände existieren können, ist $\Delta = \frac{1}{4} A^2 + \frac{1}{27} B^3 < 0$ und also $A = \frac{2}{3\sqrt{3}} (-B)^{3/2} \Theta$, wobei $|\Theta| < 1$. Die Gleichung (3.69) können wir also in folgender Form schreiben:

$$\left(\frac{\xi}{(-B)^{1/2}} \right)^3 - \frac{\xi}{(-B)^{1/2}} + \frac{2}{3\sqrt{3}} \Theta = 0. \tag{3.73}$$

Es ist hieraus zu ersehen, daß die Wurzeln ξ_1 und ξ_2 proportional zu $(-B)^{1/2}$ sind und zwischen den Werten $\pm(-B)^{1/2}$ liegen. Da B proportional τ ist, können wir also schreiben

$$\xi_1 = a_1 (-\tau)^{1/2}, \qquad \xi_2 = a_2 (-\tau)^{1/2}, \tag{3.74}$$

worin a_1 und a_2 Konstante darstellen. Für die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf erhalten wir, unter Zuhilfenahme der Gleichung (3.68) (wenn wir nur die höchsten Glieder in τ beibehalten),

$$v_1 = v_\varkappa + a_1 (-\tau)^{1/2}, \qquad v_2 = v_\varkappa + a_2 (-\tau)^{1/2}. \tag{3.75}$$

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß in der Nähe des kritischen Punktes sich die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf von dem kritischen spezifischen Volumen um Größen unterscheiden, die proportional $(T_\varkappa - T)^{1/2}$ sind. Ihre Differenz ist offenbar ebenfalls proportional $(T_\varkappa - T)^{1/2}$.

Wir brauchen außerdem noch die Abhängigkeit der Umwandlungswärme von $T_\varkappa - T$. Die Umwandlungswärme ist (vgl. § 37)

$$q = T(s_1 - s_2) = -T \left(\frac{\partial g_1}{\partial T} - \frac{\partial g_2}{\partial T} \right). \tag{3.76}$$

Durch Differenzieren von (3.65) erhalten wir

$$\frac{\partial g}{\partial T} = -s_\varkappa - p_T \omega - p_{VT} \frac{\omega_2}{2} + \cdots \tag{3.77}$$

Wir bemerken dazu, daß es ausreicht, diesen Ausdruck nur nach τ zu differenzieren, da das Glied $\frac{\partial g}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial T}$, das wir noch zufügen müßten, um die Abhängigkeit von g von T

durch v in Rechnung zu setzen, für den Zustand des Gleichgewichtes $\left(\frac{\partial g}{\partial v} = 0\right)$ verschwindet. Aus (3.77) ergibt sich für die Differenz der Ableitungen im flüssigen und gasförmigen Zustand

$$\frac{\partial g_1}{\partial T} - \frac{\partial g_2}{\partial T} = -r_T(\omega_1 - \omega_2). \tag{3.78}$$

Da $\omega_1 - \omega_2$ proportional $(T_\varkappa - T)^{1/2}$ ist, erhalten wir aus (3.78)

$$q = (T_\varkappa - T)^{1/2} \cdot \text{const.}^{1)} \tag{3.79}$$

Als Beispiel dafür, wie sich die kritischen Werte aus der Zustandsgleichung ergeben, betrachten wir den Fall, daß der Körper der Zustandsgleichung nach VAN DER WAALS

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

gehorcht. Durch Anwendung von (3.61) und (3.62) erhalten wir

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \qquad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0.$$

Die Lösung dieser 3 Gleichungen mit drei Unbekannten ergibt die Werte für $v_\varkappa$, $T_\varkappa$, $p_\varkappa$ im kritischen Punkt. Durch Lösung des Systems der zwei letzten Gleichungen finden wir

$$v_\varkappa = 3b, \qquad T_\varkappa = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}. \tag{3.80}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Zustandsgleichung nach VAN DER WAALS ergibt sich:

$$p_\varkappa = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}. \tag{3.81}$$

Aus den Daten des kritischen Punktes lassen sich also a und b bestimmen, und umgekehrt.

Eine charakteristische Besonderheit des kritischen Zustandes besteht darin, daß, wie sich aus dem Verschwinden von $\frac{\partial p}{\partial v}$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$ ergibt, die isotherme Arbeit bei Kompression eines Körpers in diesem Zustand sehr klein ist, sie ist proportional der 4. Potenz der Kompression $(v - v_\varkappa)$ und nicht, wie üblich, dem Quadrat.

Die Homogenität eines Körpers im kritischen Zustand wird daher leicht gestört. Mit dieser Tatsache ist die Erscheinung der Trübung der Substanz in der Nähe des kritischen Punktes, die sogenannte „kritische Opaleszenz", verbunden.

Aufgaben

1. Mit einer Genauigkeit bis zu Gliedern zweiter Ordnung ist der JOULE-THOMSON-Koeffizient $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ für ein verdünntes VAN DER WAALSsches Gas zu berechnen. Außerdem ist die Temperatur T zu bestimmen, bei der der JOULE-THOMSON-

[1]) Eine etwas andere Ableitung dieser Formel findet sich bei Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, Statistische Physik, 2. Auflage, Moskau 1940, §§ 50 und 51.

Effekt verschwindet (die sog. „Inversionstemperatur"), und diese Temperatur durch die kritische Temperatur auszudrücken.

Lösung: Wegen (1.84) haben wir

$$(1)\qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{C_p}.$$

Mit Benutzung der Gleichung (2.113) aus § 22 erhalten wir

$$(2)\qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ läßt sich mit Hilfe der VAN DER WAALSschen Gleichung darstellen und gibt in der geforderten Näherung

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RVT}\right).$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in (1) und (2) ergibt sich schließlich

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right).$$

Unter Berücksichtigung von (3.80) finden wir hieraus

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_\varkappa .$$

2. Es ist die „reduzierte Zustandsgleichung" eines VAN DER WAALSschen Gases abzuleiten, d. h. die Zustandsgleichung mit den dimensionslosen Variablen

$$\pi = \frac{p}{p_\varkappa} \qquad \varphi = \frac{V}{V_\varkappa} \qquad \vartheta = \frac{T}{T_\varkappa},$$

wobei $p_\varkappa$, $T_\varkappa$, $V_\varkappa$ die kritischen Werte des Druckes, der Temperatur und des Volumens darstellen. Die Größe $\frac{RT}{pv}$ ist für den kritischen Punkt zu errechnen.

Antwort: $\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\vartheta; \quad \frac{RT_\varkappa}{p_\varkappa V_\varkappa} = \frac{8}{3}$

(für das ideale Gas wird diese Größe gleich Eins, während sie für reale Gase Werte bis 3,5 erreichen kann).

§ 41. Die Oberflächenenergie und die Oberflächenspannung

Bei sämtlichen bisher betrachteten Fragen haben wir angenommen, daß die freie Energie und die innere Energie eines Systems, das aus zwei oder mehreren Phasen besteht, gleich der Summe der Energien der einzelnen Phasen ist, deren jede homogen sein sollte. Die freie Energie jeder Phase haben wir proportional ihrer Masse gesetzt. Es ist klar, daß wir dabei erstens die Energie der Wechselwirkung der Phasen untereinander und zweitens die Tatsache vernachlässigt haben, daß sich in der Nähe der Oberfläche der Phase der Zustand der Substanz von dem Zustand im Innern unterscheiden kann.

Die Wirkung beider Einflüsse nimmt mit wachsender Oberfläche der Phasen zu. Wenn sich daher eine Substanz in einem Zustand feiner Verteilung befindet, in dem das Verhältnis der Oberfläche der Phase zu ihrem Volumen groß ist, oder wenn uns grundsätzlich die Erscheinungen, die mit einer Änderung der Oberfläche der Phasen verknüpft sind, interessieren, müssen wir berücksichtigen, daß sich die freie Energie nicht additiv zusammensetzt.

In dem Fall, daß die linearen Abmessungen der Phasen nicht besonders klein sind, d. h. wenn sie größer als der Wirkungsradius der zwischenmolekularen Kräfte (10^{-7} cm) sind und gleichzeitig sehr viel größer sind, als die Oberflächenschicht der Phase mit geänderten Eigenschaften dick ist (die sich aus demselben Wirkungsradius herleitet), läßt sich die Tatsache, daß die freie Energie sich nicht additiv zusammensetzt, relativ leicht berücksichtigen. Die Abweichungen der Energie von der Additivität sind in diesem Falle proportional der Größe der Oberfläche der feinverteilten Phase. Für die freie Energie zweier Phasen können wir dementsprechend schreiben

$$F = m_1 \varphi_1(v_1, T) + m_2 \varphi_2(v_2, T) + a\,\sigma. \tag{3.82}$$

Hierin ist σ die Größe der aufgeteilten Oberfläche der Phase und a eine Größe, die von dem Zustand beider Phasen und der Temperatur abhängt. Diese Zustandsfunktion a heißt die *Oberflächenspannung* für die betrachtete Verteilung. Sie ist gleich der freien Energie, die von der Oberfläche herrührt, bezogen auf die Einheit der Oberfläche.

Wenn die Oberfläche ohne eine Änderung von Volumen und Masse beider Phasen isotherm und reversibel geändert wird, ist die Arbeit gleich der Verringerung der freien Energie:

$$dW = -dF = -a\,dS. \tag{3.83}$$

Diese Formel für die Arbeit dient gewöhnlich zur Bestimmung der Oberflächenspannung (in elementarer Darstellung wird üblicherweise von der potentiellen Energie der Oberfläche gesprochen, wir haben aber bereits gesehen, daß man genauer von ihrer freien Energie sprechen muß). Man erkennt hieraus, daß unsere Definition der Oberflächenspannung mit der üblichen übereinstimmt.

Die Gesamtenergie ergibt sich aus der freien Energie nach der Formel

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = m_1 u_1(v_1, T) + m_2 u_2(v_2, T) + S\left(a - T\frac{\partial a}{\partial T}\right). \tag{3.84}$$

In den Ausdruck für die Gesamtenergie geht also die Oberflächenenergie mit $S\left(a - T\frac{\partial a}{\partial T}\right)$ ein.

Aufgabe

Unter der Annahme, daß die Abhängigkeit der Oberflächenspannung a von der Temperatur T vorgegeben ist (von der Größe der Fläche O des Filmes hängt a nicht ab), ist der Wärmeeffekt bei isothermer Dehnung eines Filmes zu errechnen und außerdem die Temperaturänderung bei adiabatischer Dehnung. Der Zahlenwert für Wasser ist anzugeben, der sich für eine Vergrößerung der Oberfläche um 1 cm² ergibt.

Lösung: Für unser System haben wir

$$(1)\quad dQ = T\,dS = dU - a\,d\Phi,$$

worin U und S Energie und Entropie des Filmes bedeuten. Unter Benutzung der Bedingung für die Existenz eines vollständigen Differentials der Funktion $F = U - TS$ finden wir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Phi}\right)_T = -\frac{da}{dT}$$

und hieraus

$$(dQ)_T = -T\frac{da}{dT}\,d\Phi.$$

Auf Grund des zweiten Hauptsatzes ergibt sich, wenn wir (1) in den Variablen T, Φ schreiben und die spezifische Wärme $C_\Phi \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_\Phi = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_\Phi$ einführen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \Phi}\right)_T - a = -T\frac{da}{dT}$$

und folglich

$$(dT)_{\text{adiabat}} = \frac{T}{C_\Phi}\frac{da}{dT}\,d\Phi.$$

Wir bemerken, daß die Größe $\frac{da}{dT}$ fast stets negative Werte besitzt, d. h., daß eine isotherme Dehnung des Filmes eine Wärmezufuhr erfordert, während eine adiabatische Dehnung von Abkühlung begleitet ist.

§ 42. Die Rolle der Oberflächenspannung bei der Bildung neuer Phasen. Keime

Die Frage der Phasenumwandlungen in den §§ 36—40 haben wir ohne Berücksichtigung der Oberflächenenergie behandelt. Die dort erhaltenen Ergebnisse beziehen sich daher auf den Fall, daß die Grenzfläche zwischen den Phasen hinreichend eben ist (nur geringe Krümmung besitzt). In der Mehrzahl der Fälle gehen die Phasenumwandlungen allerdings so vor sich, daß eine der Phasen im feindispersen Zustand gebildet wird (Bildung einer Flüssigkeit aus dem Dampf in Form der kleinen Tröpfchen eines Nebels, Ausfallen kleiner Kristallite aus einer Schmelze, Blasenbildung beim Sieden einer Flüssigkeit usw.) Für Systeme, die sich im feindispersen Zustand befinden, nimmt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sehr große Werte an, und die Oberflächenenergie kann dabei eine wesentliche Rolle spielen und spielt sie auch. Durch die Berücksichtigung der Oberflächenenergie läßt sich eine Reihe von Erscheinungen erklären, die beispielsweise bei der Kondensation eines Dampfes, bei der Kristallisation usw. auftreten.

Betrachten wir den Übergang aus dem dampfförmigen Zustand in den flüssigen, also die Bildung von Flüssigkeitströpfchen in dem Dampf dieser Flüssigkeit.

Wir stellen zunächst die Bedingungen für das Gleichgewicht für Tröpfchen auf, die sich in dem Dampf befinden (Abb. 11). Den Zustand des Systems bestimmen wir durch Druck und Temperatur. Zur Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen

müssen wir das thermodynamische Potential $G(p, T; v_1, v_2, m_1)$ (vgl. § 36) untersuchen und, unter Berücksichtigung der freien Energie der Oberfläche, sein Minimum feststellen. Im betrachteten Fall ergibt sich das thermodynamische Potential aus der Gleichung

$$G = F + pV = m_1(\varphi_1 + p v_1) + m_2(\varphi_2 + p v_2) + \alpha O \tag{3.85}$$

Hierbei sind m_1, $m_2 = m - m_1$, v_1, v_2 resp. Masse und spezifisches Volumen der ersten (flüssigen) und zweiten (dampfförmigen) Phase; wie in §§ 35—40 betrachten wir den Druck p als äußeren Parameter; $\varphi_1 = \varphi_1(v_1, T)$ und $\varphi_2 = \varphi_2(v_2, T)$ sind die spezifischen freien Energien, O die Größe der Oberfläche der Tropfen, α die Oberflächenspannung an der Grenze beider Phasen. Die Oberflächenspannung α ist eine Funktion von T und, streng genommen, eine Funktion von v_1 und v_2; die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von v_1 und v_2 werden wir allerdings nicht berücksichtigen.

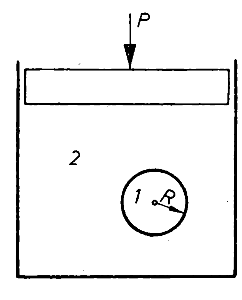


Abb. 11

Ein Flüssigkeitstropfen besitzt Kugelform. Dies ergibt sich aus der Gleichgewichtsbedingung, bei der ein Minimum von G gefordert wird, wobei die Tropfenform bei konstantem m_1, v_1, v_2, variiert wird. In dem Ausdruck für G ändert sich dabei nur das Glied αO, und ein Minimum von G entspricht der Kugelform, bei der die Oberfläche O bei vorgegebenem Volumen des Tropfens ein Minimum besitzt.

Als unabhängige Parameter, die beim Aufsuchen des Gleichgewichtes variiert werden müssen, können wir bei unserer Aufgabe die Größen v_1, v_2, und m_1 ansehen; die restlichen Größen, die Masse der zweiten Phase m_2, der Tropfenradius R und die Tropfenoberfläche O sind mit diesen inneren Parametern durch die Beziehungen $m_2 = m - m_1$, $\frac{4\pi R^3}{3} = m_1 v_1$, $O = 4\pi R^2$ verknüpft.

Zur Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen müssen die Ableitungen von G nach v_1, v_2, m_1 gesucht und gleich Null gesetzt werden. Durch Differentiation von G nach v_2 finden wir

$$\frac{\partial G}{\partial v_2} = m_2\left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial v_2} + p\right) = 0, \tag{3.86}$$

so daß

$$p_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial v_2} = p. \tag{3.87}$$

Das Ergebnis ist trivial: Der Dampfdruck ist gleich dem Druck auf den Kolben. Durch Differentiation von G nach dem spezifischen Tropfenvolumen finden wir

$$\frac{\partial G}{\partial v_1} = m_1\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial v_1} + p\right) + \alpha\left(\frac{\partial O}{\partial v_1}\right)_{m_1} = m_1(-p_1 + p) + \alpha\left(\frac{\partial O}{\partial v_1}\right)_{m_1} = 0 \tag{3.88}$$

Der Druck innerhalb des Tropfens, p_1, ist daher nicht gleich p, sondern

$$p_1 = p + \frac{\alpha}{m_1}\left(\frac{\partial O}{\partial v_1}\right)_{m_1}. \tag{3.89}$$

Von diesem Ausdruck berechnen wir das zweite Glied. Da $\frac{\partial v_1}{\partial R} = \frac{4\pi R^2}{m_1}$ ist, ergibt sich

$$\left(\frac{\partial O}{\partial v_1}\right)_{m_1} = \frac{\partial O}{\partial R} \frac{1}{\left(\frac{\partial v_1}{\partial R}\right)_{m_1}} = \frac{\partial O}{\partial R} \frac{m_1}{4\pi R^2} = \frac{2m_1}{R} \tag{3.90}$$

und

$$p_1 = p + \frac{a}{4\pi R^2} \frac{\partial O}{\partial R} \tag{3.91}$$

bzw.

$$p_1 = p + \frac{2a}{R} \tag{3.92}$$

Der letzte Ausdruck zeigt, daß an der Grenze der beiden Phasen, des Tropfens und des Dampfes, ein Sprung im Werte des Druckes auftritt, der gleich $\frac{2a}{R}$ ist. Wir ändern nunmehr m_1, wobei wir v_1 und v_2 konstant halten: das entspricht dem Übergang der Flüssigkeit aus dem Tropfen in den Dampf, und umgekehrt. Es ist hierbei zu bemerken, daß dieser Prozeß der Verdampfung und Kondensation, der unter Beteiligung der Diffusion vor sich geht, wesentlich längere Zeit in Anspruch nimmt, als der Prozeß eines Druckausgleiches.

Durch Differentiation von G nach m_1 finden wir

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{v_1 v_2} = \varphi_1 + p v_1 - \varphi_2 - p v_2 + a\left(\frac{\partial O}{\partial m_1}\right)_{v_1 v_2}. \tag{3.93}$$

Wir berechnen nun $\frac{\partial O}{\partial m_1}$:

$$\frac{\partial O}{\partial m_1} = \frac{\frac{\partial O}{\partial R}}{\left(\frac{\partial m_1}{\partial R}\right)_{v_1 v_2}} = \frac{\partial O}{\partial R} \cdot \frac{v_1}{4\pi R^2} = \frac{2v_1}{R}. \tag{3.94}$$

Auf diese Weise erhalten wir

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = \varphi_1 + p v_1 - \varphi_2 - p v_2 + \frac{a v_1}{4\pi R^2} \frac{\partial O}{\partial R} = \varphi_1 + p v_1 - \varphi_2 - p v_2 + \frac{2 a v_1}{R} \tag{3.95}$$

Wir führen nunmehr die spezifischen thermodynamischen Potentiale für die Flüssigkeit und den Dampf ein:

$$g_1(p_1, T) = \varphi_1(v_1, T) + p_1 v_1$$

$$g_2(p_2, T) = \varphi_2(v_2, T) + p_2 v_2,$$

dann wird

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = g_1(p_1) - g_2(p). \tag{3.96}$$

Wir nehmen dabei an, daß die Gleichgewichtsbedingungen $\frac{\partial G}{\partial v_1} = 0$ und $\frac{\partial G}{\partial v_2} = 0$ erfüllt sind, so daß

$$p_1 = p + \frac{2a}{R}. \tag{3.97}$$

Der Kürze wegen schreiben wir $g_1(p_1)$ an Stelle von $g_1(p_1, T)$.

Wir nehmen nun einen übersättigten Dampf, d. h. $p > p_s(T)$, wobei der Druck des gesättigten Dampfes p_s sich aus der Bedingung $g_1(p_s) = g_2(p_s)$, d. h. der Existenz eines Gleichgewichtes bei ebener Grenze zwischen den Phasen, bestimmt.

Bei ebener Grenze ($R = \infty$) wird der Dampf sich bei diesem Druck kondensieren. Wir wollen nun zusehen, wie sich ein Tropfen des Radius R unter diesen Bedingungen verhält. Dazu untersuchen wir Vorzeichen und Größe von $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ in Abhängigkeit vom Tropfenradius R.

Wenn der Tropfen klein ist, ist $p_1 > p$ und, da $\frac{\partial g}{\partial p} = v > 0$ ist, auch $g_1(p_1) > g_2(p)$, und wir haben $\frac{\partial G}{\partial m_1} > 0$. Wenn dagegen $R = \infty$ (ebene Oberfläche) ist, wird $g_1(p_1) < g_2(p)$ und $\frac{\partial G}{\partial m_1} < 0$, da $p > p_s$ ist und das Gleichgewicht dem flüssigen Zustand entspricht. In dem Punkt, in dem $g_1(p_1) = g_2(p)$ ist, wird $\frac{\partial G}{\partial m_1} = 0$ und G hat

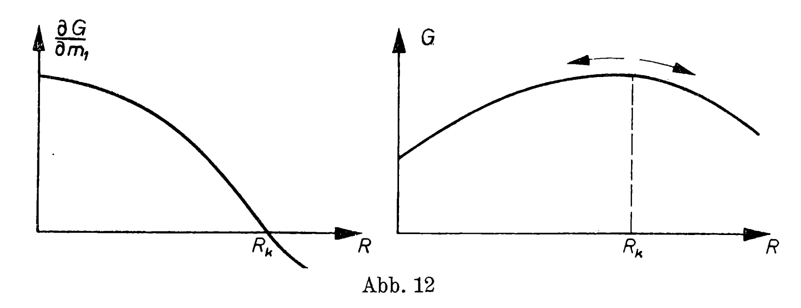


Abb. 12

eine Maximum (vgl. Abb. 12). Der Tropfenradius, der diesem Maximum entspricht, ist $R_\varkappa$. Dieser kritische Radius $R_\varkappa$ bestimmt sich aus der Gleichung

$$g_1\left(p + \frac{2a}{R_\varkappa}\right) = g_2(p). \tag{3.98}$$

Wenn wir die graphische Darstellung der Abhängigkeit von $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ von R benutzen, können wir die Änderung von G in Abhängigkeit von dem Radius R darstellen, wie es die Abb. 12 zeigt. Aus dieser Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials von dem Radius lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:

Wenn in einen übersättigten Dampf ein Tropfen mit einem Radius, der größer ist als der kritische, eingeführt wird, ist das Anwachsen des Tropfens mit einer Verringerung des thermodynamischen Potentials verbunden, es wird also Kondensation erfolgen. Wenn dagegen der Radius kleiner als der kritische ist, tritt eine Verdampfung des Tropfens ein, er verschwindet, da bei einem Anwachsen des Tropfens das thermodynamische Potential wächst.

Allgemein läßt sich sagen, daß bei kleinen Tropfen die freie Oberflächenenergie $a\,O$, die proportional R^2 ist, schneller anwächst, als sich der Wert für das von Volumen herrührende Glied im thermodynamischen Potential, das R^3 proportional ist, verringert. Für kleine Tropfen ist daher ein Anwachsen „thermodynamisch unzu-

lässig" und führt zu einem Anwachsen des thermodynamischen Potentials, so daß eine Kondensation unmöglich ist. Bei großen Tropfen dagegen wird, angefangen von $R = R_\varkappa$, die Verringerung des Volumengliedes durch das Anwachsen des Oberflächenanteils im thermodynamischen Potential ausgeglichen und ermöglicht eine Kondensation.

Für eine Kondensation eines übersättigten Dampfes ist daher die Anwesenheit von Kondensationskeimen notwendig: d. h. von Tropfen mit einem Radius, der größer als der kritische ist. Ein übersättigter Dampf ohne Kondensationskerne kann lange Zeit existieren, ohne daß es zu einer Kondensation kommt. Dieser Zustand ist ein Beispiel für einen metastabilen Zustand.

Wir wollen nun den kritischen Radius eines Tropfens berechnen. Für kleine Werte $p_1 - p$ haben wir

$$g_1(p_1) = g_1(p) + \frac{\partial g_1}{\partial p}(p_1 - p), \tag{3.99}$$

und da $\frac{\partial g_1}{\partial p_1} = v_1$ sowie $p_1 - p = \frac{2\alpha}{R}$, ergibt sich

$$g_1(p_1) = g_1(p) + \frac{2\alpha v_1}{R}, \tag{3.100}$$

so daß wir die Gleichung für den kritischen Radius $R_\varkappa$ in folgender Form schreiben können:

$$g_1(p) - g_2(p) = -\frac{2\alpha v_1}{R_\varkappa}. \tag{3.101}$$

Weiter ist

$$g_1(p) - g_2(p) = g_1(p_s) + \frac{\partial g_1}{\partial p}(p - p_s) - g_2(p_s) - \frac{\partial g_2}{\partial p}(p - p_s). \tag{3.102}$$

Unter der Annahme, daß die Übersättigung nur klein ist, und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $g_1(p_s) = g_2(s(p_s))$, haben wir

$$g_1(p) - g_2(p) = (v_2 - v_1)(p_s - p). \tag{3.103}$$

Der Ausdruck für $R_\varkappa$ erhält dann die Form

$$(v_2 - v_1)(p - p_s) = \frac{2\alpha v_1}{R_\varkappa}, \tag{3.104}$$

woraus sich

$$R_\varkappa = \frac{2\alpha v_1}{(v_2 - v_1)(p - p_s)} \tag{3.105}$$

ergibt. Aus dieser Formel ist zu ersehen, daß der kritische Radius proportional dem Koeffizienten der Oberflächenspannung ist. Das Glied $(p - p_s)$ im Nenner zeigt, daß, je mehr der Dampf übersättigt ist, umso geringer der Wert von $R_\varkappa$ sein muß, und um so schneller dementsprechend die Kondensation beginnen muß.

Ähnliche Bedingungen gelten für alle Fälle von Phasenübergängen erster Art.

Es sind stets metastabile Zustände einer der Phasen möglich, und die Bedingung für das Auftreten der zweiten Phase ist stets die Existenz von Keimen mit Abmessungen, die größer als der kritische Wert sind.

Bei der Verdampfung einer Flüssigkeitsmenge spielen Dampfblasen die Rolle dieser Keime, bei der Kristallisation einer Flüssigkeit dagegen kleine Kristalle. Qualitativ liegt im Falle der Kristallisation die Sachlage ebenso wie bei der Kondensation eines Dampfes. Bei genauerer Betrachtung muß dabei berücksichtigt werden, daß die Oberflächenspannung an einem Kristall im allgemeinen für verschiedene Grenzflächen verschieden ist. Die freie Oberflächenenergie wird dann $\sum a_i O_i$, wobei die Summation über sämtliche Kristallflächen zu erstrecken ist (O_i = Fläche der i-ten Oberfläche, a_i = Oberflächenspannung an der i-ten Oberfläche).

Wir bemerken dazu, daß für Kondensation und Kristallisation die Rolle der Keime nicht nur Tropfen oder Kriställchen der vorgegebenen Substanz spielen können, sondern auch Teilchen einer Fremdsubstanz (Staub). Diese Rolle spielen sie dann, wenn an der Grenze der Fremdsubstanz und der betrachteten Flüssigkeit die Oberflächenspannung im Falle der Kondensation merklich kleiner ist als an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf. Ein solches Fremdteilchen spielt dann, auch wenn es nur mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, die Rolle eines Flüssigkeitstropfens derselben Abmessungen und ruft Kondensation hervor.

Um daher einen unterkühlten Dampf oder eine unterkühlte Flüssigkeit zu erhalten, muß die Substanz von Staub gereinigt werden und mit Hilfe sorgsamer Reinigung und Anwendung zugeschmolzener Gefäße das erneute Eindringen von Staub in das Gefäß vermieden werden. Mit Hilfe der angegebenen Vorsichtsmaßregeln gelingt es beispielsweise, Wasser und andere Flüssigkeiten um einige zehn Grad zu unterkühlen und diese Substanzen in einen hochviskosen, glasartigen Zustand zu überführen. Dieser Zustand ist vermöge der außerordentlich hohen Viskosität praktisch stabil, und die Substanz neigt nicht mehr zur Kristallisation.

§ 43. Kondensation elektrisch geladener Tropfen

Wenn auf Tropfen, die sich in einem Dampf befinden, eine elektrische Ladung vorhanden ist, dann bewirkt diese eine Kondensation des Dampfes und ein Wachsen selbst kleinster Tropfen. Die Beeinflussung der Kondensation durch Ladungen spielt eine Rolle bei der Kondensation von Wasserdampf in der Atmophäre, bei der Bildung von Wolken und Nebel, insbesondere aber von Regen und Gewitter. Die Kondensation von Dämpfen an Ionen, die sich in dem Dampf bilden, wird in einem wichtigen physikalischen Gerät, der Wilson-Kammer, benutzt.

Der Einfluß elektrischer Ladungen auf die Kondensation hängt damit zusammen, daß außer den von dem Volumen und der Oberfläche herrührenden Anteilen der freien Energie auch die Energie des elektrischen Feldes eine Rolle spielt, die von den Tropfenabmessungen abhängt. Die Existenz der Ladung und der Energie des zugehörigen Feldes erleichtert die Kondensation, im Gegensatz zur Oberflächenspannung.

Das thermodynamische Potential eines Systems, das aus dem Dampf und einem Tropfen besteht, können wir in folgender Form schreiben:

$$G = m_1(\varphi_1 + p v_1) + m_2(\varphi_2 + p v_2) + a O - F_e . \tag{3.106}$$

Hierin ist F_e die freie Energie des elektrischen Feldes. Wenn wir mit ε die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit bezeichnen und die Dielektrizitätskonstante des Dampfes gleich Eins setzen, erhalten wir (vgl. § 14)

$$F_e = \int\limits_{V_1} \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} dV + \int\limits_{V_2} \frac{E^2}{8\pi} dV. \tag{3.107}$$

Hierbei sind E die elektrische Feldstärke, V_1 und V_2 die Volumina von Dampf und Tropfen. Der Tropfen besitzt Kugelform. Wir nehmen an, daß sich auf dem Tropfen eine Ladung e befinde. Man kann zeigen, daß F_e ein Minimum besitzt, wenn die Ladung im Zentrum des Tropfens vereinigt ist, so daß dieser Zustand ein Gleichgewicht darstellt. In diesem Fall haben wir ein elektrisches Feld E mit radialer Verteilung, das gleich

$$E = \frac{e}{\varepsilon r^2} \ (r < R);$$

$$E = \frac{e}{r^2} \ (r > R)$$

ist. Die freie Energie des Feldes beträgt

$$F_e = \frac{e^2}{2} \left\{ \int\limits_{a}^{R} \frac{dr}{\varepsilon r^2} + \int\limits_{R}^{\infty} \frac{dr}{r^2} \right\} = \frac{e^2}{2R}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{e^2}{2a\varepsilon},$$

worin a den Tröpfchenradius bedeutet.

Die freie Energie des elektrischen Feldes wird also

$$F_e = \frac{e^2}{2R}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \text{const}.$$

Wir sehen, daß der Ausdruck von G sich von dem für den ungeladenen Tropfen dadurch unterscheidet, daß das Glied αO, das nur von R abhängt, durch den Ausdruck $\alpha O + F_e$, der ebenfalls von R abhängt, zu ersetzen ist. Wir können daher die Formeln (3.85), (3.91) und (3.93) des vorhergehenden Paragraphen benutzen, wenn wir in ihnen α O durch $\alpha O + F_e$ ersetzen. Die Bedingung $\frac{\partial G}{\partial v_2} = 0$ gibt, ebenso wie bisher, $p_2 = p$. Aus der Bedingung $\frac{\partial G}{\partial v_1} = 0$ erhalten wir, wenn wir in (3.91) $\alpha \frac{\partial O}{\partial R}$ durch $\frac{\partial}{\partial R}(\alpha O + F_e) = 8\pi R - \frac{e^2}{2R^2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$ ersetzen,

$$p_1 = p + \frac{2\alpha}{R} - \frac{e^2\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{8\pi R^4}. \tag{3.108}$$

Dies ist die Gleichung von J. J. THOMPSON. (Bei ihm steht an Stelle von $1 - \frac{1}{\varepsilon}$ der Faktor 1, da er annahm, daß die Ladung über die Oberfläche des Tropfens verteilt ist. Für Flüssigkeiten, bei denen ε Werte zwischen 1 und 10 etwa besitzt, ergeben sich nur unwesentliche Unterschiede.)

Der Ausdruck für $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ erlangt, wenn wir αO durch $\alpha O + F_e$ ersetzen, die Form

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = F_1 + p v_1 - F_2 - p v_2 + v_1 \left\{ \frac{2\alpha}{R} - \frac{e^2\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{8\pi R^4} \right\}. \tag{3.109}$$

Wenn wir daher, wie früher, die spezifischen thermodynamischen Potentiale einführen, erhalten wir

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = g_1(p_1) - g_2(p). \tag{3.110}$$

Die Formel (3.108) zeigt, daß für sehr kleine Tropfen stets $p_1 < p$ ist, wobei die Differenz von p_1 und p sehr große Werte annehmen kann. $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ hat daher nicht nur für den übersättigten Dampf, bei dem $g_1(p) < g_2(p)$ ist, sondern auch für den ungesättigten Dampf mit $g_1(p) > g_2(p)$ für sehr kleine geladene Tropfen bei entsprechend kleinem Radius negative Werte, so daß ein solcher Tropfen sich vergrößert. Gerade diese Erscheinung wird in der WILSON-Kammer ausgenutzt: Durch das Entstehen eines Ions wird sofort eine Kondensation des Dampfes an dem Ion hervorgerufen.

Das Verhalten geladener Tropfen mit großem Durchmesser hängt davon ab, um wieviel sich der Druck p von dem Druck des gesättigten Dampfes p_s unterscheidet. Zur Untersuchung dieser Frage entwickeln wir den Ausdruck $g_1(p_1) - g_2(p)$ in (3.110) in eine Reihe nach Potenzen von $p_1 - p_s$ und $p - p_s$, wie wir es früher auf Seite 132 getan haben. Wir erhalten dann $\frac{\partial G}{\partial m_1} = (p - p_s)(v_1 - v_2) + (p_1 - p) v_1$. Die Gleichung (3.108) können wir durch Einführung der Bezeichnung

$$R' = \left[\frac{e^2\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{4\pi R} \right]^{1/3} \tag{3.111}$$

(R' hängt von den Eigenschaften der Flüssigkeit und der Ladung des Tropfens ab, aber nicht von dem Druck des Dampfes) in der Form schreiben

$$p_1 - p = \frac{2\alpha}{R}\left(1 - \frac{R'^3}{4R^3}\right).$$

Man überzeugt sich leicht, daß dieser Ausdruck bei $R = R'$ ein Maximum besitzt, wobei der Maximalwert von $p_1 - p$ gleich

$$p'_1 - p = \frac{3\alpha}{2R}$$

ist. Die Größe $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ können wir in der Form

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = (p - p_s)(v_1 - v_2) + \frac{2\alpha v_1}{R}\left(1 - \frac{R'^3}{4R^3}\right)$$

schreiben, das Maximum liegt offenbar ebenfalls bei $R = R'$ und beträgt

$$(p - p_s)(v_1 - v_2) + \frac{3\alpha v_1}{2R'}.$$

Wenn dieser Maximalwert von $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ negativ ist, ist offenbar auch $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ für sämtliche Werte R negativ. Dies ist der Fall für

$$(p - p_s)(v_2 - v_1) > \frac{3av_1}{2R'}. \tag{3.112}$$

In diesem Fall, der bei ausreichender Übersättigung eintritt, wachsen Tropfen beliebigen Durchmessers. Dieser Bereich der Übersättigung wird für die WILSON-Kammer benutzt. Das Erscheinen eines Ions ruft dabei sofort Kondensation des Dampfes hervor und ein unbegrenztes Anwachsen der geladenen Tropfen.

Wenn der Maximalwert von $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ positiv ist, d.h., wenn

$$(p - p_s)(v_2 - v_1) < \frac{3av_1}{2R'} \tag{3.113}$$

$\left(\text{für } R \to 0 \text{ ist } \frac{\partial G}{\partial m_1} < 0\right)$, dann existiert ein Wert R, für den $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ verschwindet. Wenn außerdem der Dampf übersättigt ist, d.h., $p > p_s$, besitzt $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ zwei Nullstellen. Diese liegen bei den Werten $R = R_1$ und $R = R_2$, da in diesem Falle für $R \to \infty$ der Wert von $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ wieder positiv wird. Die Bestimmung dieser Werte von R führt auf die Lösung der Gleichung $\frac{\partial G}{\partial m_1} = 0$.

Wir führen nun die Bezeichnung

$$x = \frac{R'}{R}, \qquad b = \frac{(p - p_s)(v_2 - v_1)}{2av_1} R' = \frac{R'}{R_\varkappa}$$

ein, wobei wir mit $R_\varkappa$ den kritischen Radius bezeichnen, der für den Tropfen bei demselben Dampfdruck gilt, wenn er ungeladen ist (nach Formel (3.105)).

Wegen (3.112) führt die Gleichung $\frac{\partial G}{\partial m_1} = 0$ in diesen Variablen auf eine Gleichung 4. Grades:

$$x^4 - 4x + 4b = 0 \tag{3.114}$$

Für $ab < \frac{3}{4}$, wobei $R' < \frac{3}{4} R_\varkappa$, d.h., für nicht sehr stark übersättigten Dampf, führt die Gleichung (3.114), wie man sich überzeugen kann, auf zwei reelle positive Wurzeln, x_1 und x_2. Eine der Wurzeln liegt nahe bei b, die andere bei $\sqrt[3]{4}$:

$$x_1 = b\left(1 + \frac{1}{4}b^3 + \ldots\right)$$

$$x_2 = \sqrt[3]{4}\left(1 + \frac{b}{3\sqrt[3]{4}} + \ldots\right).$$

Diesen Wurzeln entsprechen die Werte $R_1 \cong R_\varkappa$ und $R_2 \cong 0{,}63\, R_\varkappa$. Für $R = R_2$ besitzt G ein Minimum, für $R = R_1$ ein Maximum. In dem betrachteten Fall ($0 < b < \frac{3}{4}$ für $R > R_1$) ist daher die Größe $\frac{\partial G}{\partial m_1}$ stets negativ, so daß Tropfen mit dem Radius $R > R_1$ stets wachsen. Die Größe R_1 spielt in diesem Falle die Rolle eines

kritischen Radius, durch den der Durchmesser eines stets wachsenden Tropfens bestimmt wird. Zum Unterschied von den ungeladenen Tropfen verkleinern sich jetzt Tropfen mit einem Radius, der kleiner als R_1 ist, nur bis zu einem bestimmten Wert, da für $R \to 0$ der Wert von G anwächst.

Im Fall des ungesättigten Dampfes, $b < 0$, kann man sich überzeugen, daß die Gleichung (3.114) nur eine reelle positive Wurzel besitzt, die für $p \to p_s$ nach $x_2 \cong \sqrt[3]{4}$ konvergiert. Bei Anwachsen der Größe $p_s - p$ wächst der Wert der Wurzel x_2 über alle Grenzen. Für den ungesättigten Dampf hat daher G ein Minimum; bei kleinen Werten von $p_s - p$ liegt dieses bei $R = R_2$, bei Anwachsen des Wertes von $p_s - p$ nimmt R_2 ab. Tropfen mit einem Radius, der größer als R_2 ist, verdampfen.

Die Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials vom Tropfenradius ist für alle drei Fälle in Abb. 13 angegeben.

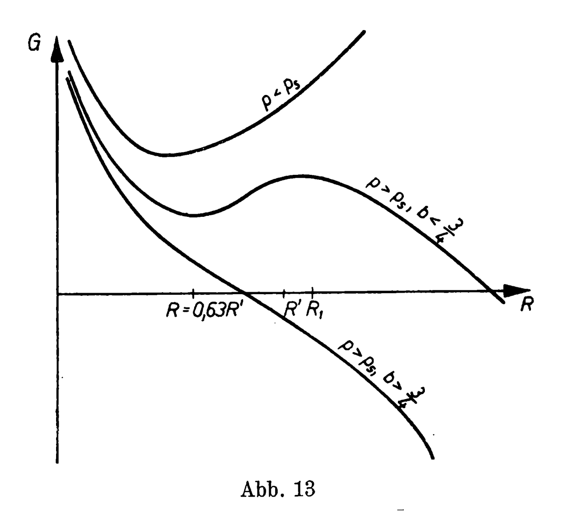


Abb. 13

Für stark übersättigten Dampf, mit $p > p_s$ und $b > \frac{3}{4}$ $\left(\text{d. h. } R_\varkappa > \frac{4}{3} R'\right)$ wachsen Tropfen sämtlicher Dimensionen an. Für schwach übersättigten Dampf, mit $p > p_s$, aber $0 < b < \frac{3}{4}$ (d. h. $R_\varkappa < \frac{4}{3} R'$), wachsen die Tropfen, angefangen von dem Durchmesser $R \cong R_\varkappa$. Außerdem existiert noch ein Bereich metastabiler Tropfen, deren Radius Werte nahe R' hat. Für den ungesättigten Dampf stellen Tropfen mit einem Radius $R = R_2$ einen stabilen Zustand der geladenen Tröpfchen dar. Wir bemerken, daß für den praktisch interessierenden Fall, in dem die Ladung der Tropfen gleich einer Elementarladung ist (oder einem kleinen Vielfachen), die Größe R' nur klein ist. Für Wasserdampf ist beispielsweise R' von der Größenordnung 10^{-7} cm, wobei für die Oberflächenspannung α nicht mehr der üblicherweise gemessene Wert angesetzt werden kann (die Entwicklung von $g(p)$ in eine Reihe stellt nur eine Näherung dar, so daß sämtliche Formeln nur qualitativ gelten).

§ 44. Phasenumwandlungen zweiter Art, der CURIE-Punkt der Ferromagnetika

Wie oben bereits definiert, versteht man unter Phasenumwandlungen zweiter Art Übergänge, bei denen sich die Energie und das spezifische Volumen nicht sprunghaft ändern. Bei einem solchen Übergang wird infolgedessen Wärme weder verbraucht noch entwickelt, während sich die spezifische Wärme, der Wärmeausdehnungskoeffizient und die Kompressibilität im Umwandlungspunkt sprunghaft ändern. Mit anderen Worten sind Phasenumwandlungen zweiter Art dadurch charakterisiert, daß sich die Phasen bei diesen Umwandlungen nicht in den Werten der spezifischen Energie und des spezifischen Volumens, wohl aber in den Werten der Ableitungen dieser Größen nach Temperatur und Druck unterscheiden. Beispiele für solche Phasenumwandlungen wurden bereits in § 36 gegeben.

Betrachten wir irgendeine Phasenumwandlung zweiter Art. Wir leiten dazu die Gleichungen[1]) ab, nach denen die sprunghaften Änderungen in C_p, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ erfolgen. Bei jedem Gleichgewicht zwischen zwei Phasen sind die spezifischen thermodynamischen Potentiale gleich: $g_1(p, T) = g_2(p, T)$. Diese Bedingung wird in der (p, T)-Ebene durch die Kurve der Übergänge zweiter Art $p = p_s(T)$ dargestellt. Für Übergänge zweiter Art ist $\varDelta \frac{\partial g}{\partial p} = 0$ und $\varDelta \frac{\partial g}{\partial T} = 0$ (durch das Zeichen $\varDelta$ bezeichnen wir die Differenz der Werte für die beiden Phasen), es gilt aber

$$\varDelta \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} = \varDelta \frac{\partial V}{\partial p} \neq 0; \quad \varDelta \frac{\partial^2 g}{\partial T \, \partial p} = \varDelta \frac{\partial V}{\partial T} \neq 0; \quad \varDelta \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = -\frac{\varDelta C_p}{T} \neq 0. \qquad (3.115)$$

Mit anderen Worten: es treten Sprünge in den zweiten Ableitungen auf.

Die Gleichheit der spezifischen Volumina und der spezifischen Energien gilt für die gesamte Gleichgewichtskurve $p = p_s(T)$. Durch Differentiation der Gleichungen $\varDelta \frac{\partial g}{\partial p} = 0$ und $\varDelta \frac{\partial g}{\partial T} = 0$ erhalten wir die beiden Differentialgleichungen

$$\varDelta \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} dp + \varDelta \frac{\partial^2 g}{\partial T \, \partial p} dT = 0 \qquad (3.116)$$

und

$$\varDelta \frac{\partial^2 g}{\partial p \, \partial T} dp + \varDelta \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} dT = 0. \qquad (3.117)$$

Hierbei sind dp und dT Differentiale, die längs der Gleichgewichtskurve so genommen werden, daß $dp = p_s'(T)\, dT$. Wenn wir an Stelle der zweiten Ableitung ihre Bedeutung einsetzen, erhalten wir

$$\varDelta \frac{\partial v}{\partial p} dp + \varDelta \frac{\partial v}{\partial T} dT = 0 \qquad (3.118)$$

und

$$\varDelta \frac{\partial v}{\partial T} dp - \frac{\varDelta C_p}{T} dT = 0. \qquad (3.119)$$

[1]) Diese Gleichung wurde von P. S. EHRENFEST angegeben, der (1933) als erster die Vorstellung von der Phasenumwandlung zweiter Art einführte.

Diese Gleichungen für Phasenumwandlungen zweiter Art treten an die Stelle der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON, die für die Übergänge erster Art Gültigkeit besitzt.

Die Lösung des vorliegenden Gleichungssystems ist nicht trivial, wenn

$$\begin{vmatrix} \Delta \frac{\partial v}{\partial p} & \Delta \frac{\partial v}{\partial T} \\ \Delta \frac{\partial v}{\partial T} & -\frac{\Delta C_p}{T} \end{vmatrix} = 0, \tag{3.120}$$

d. h., wenn

$$\Delta \frac{\partial v}{\partial p} \Delta C_p + T\left(\Delta \frac{\partial v}{\partial T}\right)^2 = 0. \tag{3.121}$$

Bei der Betrachtung der Phasenumwandlung erster Art sahen wir, daß bei ihnen unterkühlte und überhitzte Zustände auftreten können (z. B. übersättigter Dampf und überhitzte Flüssigkeit). Dies hängt damit zusammen, daß beispielsweise der dampfförmige Zustand oberhalb der Übergangskurve (in der p, T-Ebene) an sich stabil ist (vgl. § 39), der flüssige Zustand entsprechend unterhalb dieser Kurve. Ein Übergang des dampfförmigen Zustandes in den flüssigen Zustand tritt deswegen ein, weil oberhalb der Übergangskurve der flüssige Zustand relativ größere Stabilität besitzt, ihm entspricht ein kleinerer Wert des spezifischen thermodynamischen Potentials.

Bei Phasenumwandlungen zweiter Art ist die Sachlage anders, bei ihnen ist auf der Übergangskurve einer der Zustände instabil und der andere Zustand allein stabil. Für Übergänge zweiter Art sind die Erscheinungen der Unterkühlung (oder Überhitzung) daher unmöglich.

Bei Phasenumwandlungen ändert sich der Zustand des Körpers. Dieser Zustand kann durch bestimmte innere Parameter charakterisiert werden.

Phasenumwandlungen zweiter Art sind häufig mit einer Änderung in der Symmetrie des Körpers verbunden, so daß ein innerer Parameter eingeführt werden muß, der diese Symmetrie charakterisiert. Wir bemerken, daß die Einführung eines inneren Parameters auch bei den Phasenumwandlungen erster Art möglich ist, welche Tatsache wir auch benutzt haben, als wir das spezifische Volumen als inneren Parameter betrachteten.

Um uns noch eingehender mit diesen Fragen zu beschäftigen, erläutern wir ein spezielles Beispiel [1]), auf das wir die angegebene Methode, wie sie in den Arbeiten von L. D. LANDAU verwendet wird, in Anwendung bringen: Den Übergang eines ferromagnetischen Körpers, z. B. Eisen, in den paramagnetischen Zustand am CURIE-Punkt.

Für einen Körper im ferromagnetischem Zustand ist die Existenz einer „spontanen Magnetisierung" charakteristisch. Dies bedeutet, daß ein Einkristall von Eisen im ferromagnetischen Zustand bei Fehlen eines äußeren Magnetfeldes ein von Null verschiedenes magnetisches Moment hat. Infolge einer Reihe von Umständen, die die

---

[1]) Wegen der Darstellung der allgemeinen Theorie vgl. z. B. Л. Д. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика. 2. Aufl. Moskau 1940. § 69.

Bis zu den Arbeiten von LANDAU wurde die Frage nach der Möglichkeit einer Unterkühlung und Überhitzung für Phasenumwandlungen zweiter Art nicht richtig dargestellt. Dabei wurde versucht, für die Kurven g_1 (T) und g_2 (T) einen Schnittpunkt zu konstruieren, ähnlich, wie es bei Phasenumwandlungen erster Art der Fall ist (vgl. § 39.) Diese Versuche führten aber stets zu Widersprüchen.

Sachlage komplizierter gestalten, ist die Lage für einen makroskopischen Einkristall nicht ganz so einfach. Der Kristall setzt sich aus einer Menge von Bereichen zusammen, von denen jeder ein magnetisches Moment besitzt. Die Richtung des Momentes in verschiedenen Bezirken ist aber verschieden, so daß insgesamt ein magnetisches Moment für den Kristall im Ganzen nicht auftritt. Wir werden im Folgenden diese Schwierigkeiten nicht berücksichtigen, sondern nur die Erscheinungen in einem Bezirk — Bezirk der „spontanen Magnetisierung" — betrachten, den wir als homogen ansehen können, also als eine Phase.

Den Zustand des Körpers bestimmen wir durch Vorgabe der Temperatur T, die magnetische Feldstärke H (äußerer Parameter) und die Magnetisierung M (innerer Parameter). Es ist zweckmäßig, die Magnetisierung M bei der Betrachtung unserer Frage als inneren Parameter anzunehmen, weil M eine Funktion der Lage sowie der Geschwindigkeit der Moleküle, Atome und Elektronen ist, die in der Nähe des CURIE-Punktes (bei schwachem Magnetfeld H) nur klein ist.

Zur Lösung der aufgeworfenen Frage ist zunächst der Ausdruck für die freie Energie (oder das thermodynamische Potential) in diesen Variablen aufzustellen. In § 23 haben wir schon den Ausdruck $\frac{BH}{8\pi}$ benutzt, der die Abhängigkeit der freien Energie für die Volumeneinheit eines paramagnetischen Körpers (für den die Permeabilität vom Magnetfeld nicht abhängt) angibt. Diese Größe stellt die charakteristische Funktion dar, wenn wir die Induktion B als äußeren Parameter betrachten. Im allgemeinen Fall eines magnetischen Körpers, für den B und H durch eine beliebige Abhängigkeit verknüpft sind, muß dieser Ausdruck, wie aus der Elektrodynamik bekannt [1]), ersetzt werden durch

$$\frac{1}{4\pi}\int H\,dB. \tag{3.122}$$

Die freie Energie im Feld ergibt sich, wenn wir zu diesem Ausdruck die freie Energie F_0 des Körpers bei Abwesenheit eines Feldes hinzufügen:

$$F = F_0 + \frac{1}{4\pi}\int H\,dB. \tag{3.123}$$

Nach den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten erfüllt diese Größe die Gleichung

$$dF = -S\,dT + \frac{H\,dB}{4\pi}. \tag{3.124}$$

Durch Einführen der Magnetisierung M an Stelle der Induktion nach der Formel $B = H + 4\pi M$ erhalten wir

$$dF = -S\,dT + \frac{H\,dH}{4\pi} + H\,dM. \tag{3.125}$$

Wenn wir jetzt

$$G = F - \frac{H^2}{8\pi} - MH \tag{3.126}$$

setzen, erhalten wir wegen (3.125)

$$dG = -S\,dT - M\,dH. \tag{3.127}$$

[1]) Vgl. z. B. И. Е. Тамм, Теория электричества. 3. Aufl. Moskau 1946 § 108.

Diese Gleichung zeigt, daß die Funktion G, die wir als thermodynamisches Potential für die Volumeneinheit eines magnetischen Körpers bezeichnen, eine charakteristische Funktion darstellt, wenn H ein äußerer Parameter ist. Wie die Gleichung (3.126) zeigt, geht in den Ausdruck für die Energie des Systems die Energie des magnetischen Feldes im Vakuum $\frac{H^2}{8\pi}$ und die Energie des magnetischen Momentes im Felde (Glied $M\,H$) nicht ein. Die Arbeit des Systems bei Änderung des magnetischen Feldes wird, wie aus (3.127) zu ersehen ist, durch den Ausdruck $+\,M\,dH$ gegeben.

Bisher haben wir angenommen, daß sich das System in einem Gleichgewichtszustand befindet (die Gleichungen (3.125) und (3.127) beziehen sich auf quasistatische Prozesse). Um den Wert des thermodynamischen Potentials G für einen Zustand, der nicht einem Gleichgewicht entspricht, sondern vorgegebenen Werten von H und einem beliebigen Wert der Magnetisierung M, festzustellen, verfahren wir nach dem allgemeinen Schema des § 30 (vgl. außerdem das Ergebnis des § 35); wir bringen zunächst das System, indem wir quasistatisch das Magnetfeld vergrößern, in einen Gleichgewichtszustand mit der Magnetisierung M und einem dieser Magnetisierung im Gleichgewicht entsprechenden Magnetfeld H_M, Die Arbeit des Systems beträgt entsprechend (3.127) $+\int\limits_0^{H_M} M\,dH_M$. Hierauf müssen wir „plötzlich" die Größe des Magnetfeldes von H_M auf H ändern. „Plötzlich" ist hier in dem Sinne zu verstehen, daß während der Zeit der Änderung des Feldes die Magnetisierung konstant bleiben soll. Die Arbeit des Systems beträgt dabei $M\,(H - H_M)$, und das System befindet sich in einem Zustand mit dem Felde H und der Magnetisierung M. Das thermodynamische Potential (also die freie Energie, die den ausgewählten Variablen entspricht) ist gleich dem Anfangswert des thermodynamischen Potentials F_0 (ohne Feld), vermindert um die Arbeit bei diesen beiden Prozessen. Es ist also

$$G = F_0 - \int\limits_0^{H_M} M\,dH_M + MH_M - MH. \tag{3.128}$$

Die Größe $F_0 + MH_M - \int\limits_0^{H_M} M\,dH_M = F_0 + \int\limits_0^{M} H_M\,dM = F(M, T)$ ist also offenbar nur eine Funktion der Magnetisierung M und der Temperatur T; sie beschreibt die Änderung des thermodynamischen Potentials, die erhalten wird, wenn in dem Körper eine Magnetisierung auftritt, aber kein äußeres Feld existiert. Es ist also

$$G(H, T, M) = F(M, T) - MH. \tag{3.129}$$

Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, bemerken wir, daß unsere Ableitung des Ausdruckes $G\,(H, T, M)$ für para- und ferromagnetische Körper gilt, nicht dagegen für diamagnetische Körper. Wir betrachten nun [1]) unseren Körper (Ferromagnetikum) in der Nähe des CURIE-Punktes, in dem die spontane Magnetisierung verschwindet. Wir können daher die Magnetisierung M als klein ansehen und $F\,(T, p, M)$ in eine Reihe nach Potenzen von M entwickeln. Wie in § 40 ist dies als einfachste Voraussetzung

[1]) Bei der folgenden Ableitung folgen wir einer Darstellung von В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ *17*, 833, 1947.

anzusehen, deren Berechtigung auf Grund der erhaltenen Ergebnisse verifiziert werden kann. Ungerade Potenzen treten in dieser Reihenentwicklung nicht auf, da F von der Richtung der Magnetisierung nicht abhängen kann. Unter Beschränkung auf Glieder nicht höher als M^4 erhalten wir

$$G = F_0(T,p) - MH + \frac{1}{2}\,\alpha(T,p)\,M^2 + \frac{1}{4}\,\beta(T,p)M^4. \tag{3.130}$$

Die Größen α, β und F_0 sind Funktionen der Temperatur (und des Druckes), $\alpha = \alpha(T,p)$, $\beta = \beta(T,p)$, $F_0 = F_0(T,p)$. Um den Wert für die Magnetisierung im Gleichgewichtszustand zu erhalten, differenzieren wir G nach M und setzen $\frac{\partial G}{\partial M}$ gleich Null:

$$\frac{\partial G}{\partial M} = -H + \alpha M + \beta M^3 = 0. \tag{3.131}$$

Die zweite Ableitung wird

$$\frac{\partial^2 G}{\partial M^2} = \alpha + 3\beta M^2. \tag{3.132}$$

Für $H = 0$ nimmt die Gleichung (3.131) die Form $M\ (\alpha + \beta M^2) = 0$ an. Die Wurzeln dieser Gleichung sind $M = 0$ und $M^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$.

Für $\alpha > 0$ ist der Zustand des Gleichgewichtes $M = 0$ stabil, da für ihn $\frac{\partial^2 G}{\partial M^2} = \alpha > 0$. Für $\alpha > 0$ existiert daher keine spontane Magnetisierung, so daß wir einen paramagnetischen Körper erhalten. Die zweite Lösung $M^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ ist in diesem Fall instabil, da für sie $\frac{\partial^2 G}{\partial M^2} = -2\alpha < 0$.

Der paramagnetische Zustand wird instabil, wenn $\alpha < 0$. In diesem Fall wird die Lösung mit nicht verschwindender Magnetisierung $M_s = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ (für $H = 0$) stabil, sobald, wie wir voraussetzten, stets $\beta > 0$. Wir erhalten also spontane Magnetisierung, also den ferromagnetischen Zustand des Körpers.

Die Gleichung $\alpha\ (p, T) = 0$ gibt auf der (p, T)-Ebene eine Linie der CURIE-Punkte. Für Temperaturen in der Nähe der CURIE-Temperatur Θ können wir $\alpha = \alpha'\ (T - \Theta)$ setzen, wobei $\alpha' > 0$.

Wir erhalten daraus die Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung von der Temperatur in der Nähe des CURIE-Punktes:

$$M_S = \sqrt{\frac{(\Theta - T)\alpha'}{\beta}}. \tag{3.133}$$

Wir nehmen weiter an, daß das Feld H nicht verschwindet und finden als magnetische Suszeptibilität $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$, wobei die Ableitung für die Magnetisierung im Gleichgewichtszustand zu nehmen ist.

Im paramagnetischen Zustand ist

$$\chi_{\text{param.}} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{M=0} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha'(T - \Theta)}; \tag{3.134}$$

dies ist das Gesetz von CURIE-WEISS: Die magnetische Suszeptibilität ist in der Nähe des CURIE-Punktes umgekehrt proportional der Differenz zwischen der betrachteten Temperatur und der Temperatur des CURIE-Punktes.

Für den ferromagnetischen Bereich erhalten wir, indem wir (3.131) nach H differenzieren,

$$\frac{\partial M}{\partial H}(\alpha + \beta M^2) + 2\beta M^2 \frac{\partial M}{\partial H} - 1 = 0. \tag{2.135}$$

Durch Einsetzen von $M^2 = M_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ erhalten wir

$$\chi_{\text{ferrom}} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{M=M_S} = \frac{1}{2\alpha'(T-\Theta)}. \tag{3.136}$$

Dieser Ausdruck gibt die Suszeptibilität unseres Körpers im ferromagnetischen Zustand für einen einzelnen Bereich der spontanen Magnetisierung.

Wie wir wissen, erfolgt bei Phasenumwandlungen zweiter Art ein Sprung in der spezifischen Wärme. Bestimmen wir nun diesen Sprung für den betrachteten Fall ($H = 0$). Im paramagnetischen Bereich ($T > \Theta$) ist keine spontane Magnetisierung vorhanden ($M = 0$), also

$$G = G_{\text{param}} = F_0. \tag{3.137}$$

Für den ferromagnetischen Bereich ($T < \Theta$) müssen wir zu G noch ein Glied $M^2 = M_s{}^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ hinzufügen und erhalten damit

$$G = G_{\text{ferrom}} = F_0 - \frac{\alpha^2}{4\beta}. \tag{3.138}$$

Die spezifische Wärme bei konstantem p und H ($H = 0$) ist

$$C_p = -T\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \tag{3.139}$$

und daher

$$C_{p,\text{param}} = -T\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2}, \tag{3.140}$$

$$C_{p,\text{ferrom}} = -T\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} + \frac{T}{4}\frac{\partial^2\left(\frac{\alpha^2}{\beta}\right)}{\partial T^2}.$$

Der Sprung in der spezifischen Wärme bestimmt sich danach zu

$$C_{p,\text{param}} - C_{p,\text{ferrom}} = -\frac{T}{4}\frac{\partial^2\left(\frac{\alpha^2}{\beta}\right)}{\partial T^2} \tag{3.141}$$

und, da $\alpha = \alpha'(T - \Theta)$, zu

$$\Delta C_p = C_{p,\text{param}} - C_{p,\text{ferrom}} = -T\frac{\alpha'^2}{2\beta}. \tag{3.142}$$

Es muß noch bemerkt werden, daß (wie aus dem gewählten Beispiel zu ersehen ist) an den Punkten, an denen Phasenumwandlungen zweiter Art erfolgen, die zweite

Ableitung des thermodynamischen Potentials nach einem inneren Parameter verschwindet. Dies tritt auch bei anderen Phasenumwandlungen zweiter Art ein. Diese Tatsache führt zu einer Vergrößerung der Schwankungen des inneren Parameters (im gegebenen Beispiel also der Magnetisierung) bei Annäherung an den Zustand, in dem die Umwandlung erfolgt. In dieser Eigentümlichkeit besteht eine Analogie zwischen den Phasenumwandlungen zweiter Art und der Umwandlung Dampf — Flüssigkeit im kritischen Punkt. Die Analogie rührt davon her, daß die Reihenentwicklung des thermodynamischen Potentials nach einem inneren Parameter in beiden Fällen die gleiche Form hat (vgl. (3.65) und (3.130)). In gewissem Sinne lassen sich also die Vorgänge am kritischen Punkt als Spezialfall der Phasenumwandlungen zweiter Art behandeln[1]).

§ 45. Das Gleichgewicht in Systemen mit mehreren Phasen veränderlicher Zusammensetzung. Die Phasenregel

Bisher haben wir die Gleichgewichtsbedingungen von Systemen betrachtet, bei denen wir annehmen konnten, daß die chemische Zusammensetzung unveränderlich ist und keine Neuverteilung der Substanz auf die verschiedenen Phasen erfolgt, aus denen das System besteht. Betrachten wir nun die Frage nach dem Gleichgewicht eines Systems, das aus mehreren Phasen besteht, deren Zusammensetzung sich ändern kann.

Wir betrachten dazu ein beliebiges System, das wir so in Einzelsysteme zerlegen können, daß die freie Energie des Gesamtsystems gleich der Summe der Energien seiner Teile wird. Die Zusammensetzung jedes Teils wird durch die vorgegebene Substanzmenge (der Komponente) definiert. Die Masse der k-ten Komponente im i-ten Teilsystem, ausgedrückt in Gramm, oder, was häufig bequemer ist, in Mol, bezeichnen wir mit $n_k^{(i)}$. Dann können wir die freie Energie des Systems in folgender Form schreiben:

$$F_{\text{Syst}} = \sum F^{(i)}\left(n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \ldots\right). \tag{3.143}$$

Die Abhängigkeit von $F^{(i)}$ von der Temperatur und dem Volumen des betrachteten Teils schreiben wir nicht explizit hin. Wenn wir die Möglichkeit chemischer Reaktionen ausschließen, kann eine Änderung der Masse der Kompenenten in den Teilsystemen nur durch einen Übergang von einem Teilsystem in ein anderes verursacht werden. Die Gesamtmasse der k-ten Komponente N_k in dem gesamten System muß also konstant bleiben:

$$\sum_i n_k^{(i)} = N_k . \tag{3.144}$$

Im Gleichgewicht muß also F_{Syst} hinsichtlich aller mit der Bedingung (3.144) verträglichen Änderungen der Parameter $n_k^{(i)}$ ein Minimum besitzen (Temperatur und Volumen der Teile des Systems ändern sich dabei nicht). Zur Bestimmung des Minimums können wir uns der Methode der unbestimmten LAGRANGE-Faktoren bedienen.

[1]) В. К. Семенченко, ЖФХ, 1947 H. 12 analysiert diese Analogie, steht aber auf einem etwas anderen Standpunkt.

Unter Anwendung dieser Methode multiplizieren wir die Bedingung (3.144) mit dem konstanten Faktor λ_k und setzen das Differential von $F_{\text{Syst}} + \sum_k \lambda_k \sum_i n_k^{(i)}$ gleich Null, wobei wir die sämtlichen $n_k^{(i)}$ als unabhängige Variable ansehen. Auf diesem Wege erhalten wir als notwendige Bedingung für das Minimum

$$\frac{\partial F^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} = \lambda_k; \quad k = 1, 2, 3 \ldots . \tag{3.145}$$

Die dabei auftretenden Ableitungen $\frac{\partial F^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}}$ werden bei konstanter Temperatur und Volumen genommen. Die Ableitung $\left(\frac{\partial F^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}}\right)_{V,T}$ heißt das chemische Potential der k-ten Komponente in der i-ten Phase und wird häufig mit $\mu_k^{(i)}$ bezeichnet. Aus (3.145) ersehen wir, daß im Gleichgewicht $\mu_k^{(i)} = \lambda_k$, d. h., das chemische Potential jeder Komponente muß in allen Phasen des Systems gleich sein.

Das chemische Potential jeder Komponente in einer homogenen Phase hängt nur von der Konzentration sämtlicher Komponenten in dieser Phase und ihrem spezifischen Volumen (oder dem Druck) ab, nicht aber von der gesamten Masse der Phase. Dies ergibt sich sofort daraus, daß F gleich einer Funktion von Konzentration und Dichte, multipliziert mit der Gesamtmasse der Phase, ist.

Bei Fehlen äußerer Kräfte ist das chemische Potential $\frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}}$, wobei $\Phi^{(i)} = \Phi^{(i)}(V, T, n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \ldots)$ ist. Das chemische Potential können wir ebenfalls durch das thermodynamische Potential $G = \Phi + Vp$ ausdrücken (den Index i lassen wir fort):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} = \mu_k. \tag{3.146}$$

Es ist nämlich

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{n_k, T} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{n_k, p} dT + \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} dn_k = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T, n_k} dV +$$

$$+ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V, n_k} dT + \sum \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_k}\right)_{T,V} dn_k + p\,dV + V\,dp. \tag{3.147}$$

Da aber

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \tag{3.148}$$

erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_k}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} = \mu_k. \tag{3.149}$$

Wir bemerken dazu, daß wir analog das chemische Potential durch jede beliebige charakteristische Funktion ausdrücken können, so z. B.

$$\mu_k = T\left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{V,U}. \tag{3.150}$$

Wenn die Phase aus einer Komponente besteht, so ist für sie das chemische Potential gleich dem spezifischen thermodynamischen Potential. Es gilt dann nämlich $G = ng(p, T)$, wobei $g(p, T)$ das spezifische thermodynamische Potential darstellt, so daß $\frac{\partial G}{\partial n} = \mu = g$.

Die abgeleitete Gleichgewichtsbedingung gilt offenbar auch dann, wenn der Körper der Einwirkung äußerer Kräfte unterliegt, deren Potential an verschiedenen Orten des Systems verschiedene Werte hat. In diesem Fall wird die freie Energie $F^{(i)}$ dieses Teils nicht allein durch die freie Energie im engeren Sinne, $\Phi^{(i)}$, gegeben, sondern zusätzlich durch die potentielle Energie dieses Teils $\Pi^{(i)}$:

$$F^{(i)} = \Phi^{(i)} + \Pi^{(i)}. \tag{3.151}$$

Daraus erhalten wir entsprechend

$$\mu_k^{(i)} = \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} + \frac{\partial \Pi^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}}. \tag{3.152}$$

Betrachten wir noch weiter den Sonderfall, daß das System aus ψ homogenen Phasen besteht bei $\varkappa$-Komponenten. Ein Feld äußerer Kräfte soll nicht vorhanden sein. Die Möglichkeit chemischer Reaktionen können wir zulassen, müssen dann aber unter der Zahl der Komponenten $\varkappa$ die Zahl der unabhängigen Komponenten verstehen, d. h. die kleinste Zahl von Verbindungen, aus denen sämtliche Substanzen unseres Systems zusammengesetzt werden können. Wir nehmen an, daß der Zustand des Systems beschrieben sei durch die Temperatur T, den Druck p und die Massen $n_k^{(i)}$ der unabhängigen Komponenten in sämtlichen Phasen. Die Forderung des Gleichgewichts bedingt erstens Gleichheit der Temperatur und des Druckes in sämtlichen Phasen und zweitens die Gleichheit des chemischen Potentials $\mu_k^{(i)}$ jeder Komponente in allen Phasen.

Diese Gleichheit der chemischen Potentiale führt, wie man leicht sieht, auf $\varkappa(\psi-1)$ unabhängige Gleichungen. Die chemischen Potentiale

$$\mu_k^{(i)} = \frac{\partial G^{(i)}\left(p, T, n_k^{(i)}\right)}{\partial n_k^{(i)}}$$

sind Funktionen von Druck, Temperatur und Konzentration, d. h. Funktionen der $\psi\,(\varkappa - 1)$ Quotienten $\frac{n_k^{(i)}}{n_1^{(i)}}$. Die Gesamtmasse der Phasen geht in die Gleichgewichtsbedingung nicht ein und kann daher für den Gleichgewichtszustand beliebig angenommen werden. Insgesamt erscheinen also in den $\varkappa\,(\psi - 1)$ Gleichungen für

das Gleichgewicht $2 + \psi(\varkappa - 1)$ Unbekannte. Bei der Lösung dieser Gleichungen verbleiben

$$\gamma = 2 - \psi + \varkappa \tag{3.153}$$

freie Parameter. Diese Zahl freier Parameter wird gelegentlich auch als Zahl der Freiheitsgrade eines thermodynamischen Systems bezeichnet. Dieses Resultat heißt die „GIBBSsche Phasenregel". Es ist evident, daß wir zu ihrer Herleitung nur die Zahl der Gleichgewichtsbedingungen und den Charakter ihrer Abhängigkeit von den Parametern benutzt haben, die wirklich ganz selbstverständlich sind, so daß diese Phasenregel in keiner Weise die Folgerung aus irgendwelchen langen thermodynamischen Ableitungen ist.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der §§ 37 und 38 und als Sonderfall der Phasenregel ergibt sich, daß für eine Komponente und zwei Phasen $\gamma = 1$ ist, so daß ein freier Parameter verbleibt. (Eine Linie in der p, T-Ebene.) Bei drei Phasen ist $\gamma = 0$ und sämtliche Parameter sind festgelegt, was einem Punkt (Tripelpunkt) in der p, T-Ebene entspricht.

Aufgabe

Es ist zu zeigen, daß die aus den Gleichungen der Hydrostatik folgende Bedingung

$$\operatorname{grad} p = -\varrho \operatorname{grad} \Pi$$

für das Gleichgewicht einer Flüssigkeit oder eines Gases bei $T = \text{const.}$ in einem Kraftfelde mit dem Potential Π (Π bezogen auf die Masseneinheit) äquivalent der im vorliegenden Paragraphen gewonnenen Gleichgewichtsbedingung ist.

Lösung: Aus der Gleichung der Hydrostatik folgt als Gleichgewichtsbedingung

$$\Pi + \int \frac{dp}{\varrho} = \text{const.}$$

Aus der thermodynamischen Gleichung

$$dg = -s\,dT + v\,dp$$

erhalten wir für $T = \text{const}$

$$g = \int v\,dp = \int \frac{dp}{\varrho}.$$

Unter Berücksichtigung von (3.170) und Beachtung der Tatsache, daß

$$g = \left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_p = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial m}\right)_v$$

ist, überzeugen wir uns, daß beide Aussagen äquivalent sind.

§ 46. Die freie Energie einer Mischung idealer Gase

Wir suchen die freie Energie einer Mischung idealer Gase als Funktion von Temperatur, Volumen und Masse der Gase, die das Gemisch bilden. Wenn wir die freie Energie jedes Gases, das zur Mischung beiträgt, kennen, erhalten wir die freie Energie der Mischung, indem wir den (wenn auch vielleicht nur prinzipiell möglichen)

isotherm-reversiblen Prozeß der Mischung (oder Trennung) der Gase betrachten und die bei diesem Prozeß geleistete Arbeit berechnen. Wir betrachten dazu zunächst die Mischung zweier Gase und stellen uns eine Apparatur vor, die aus zwei ineinandergehenden Gefäßen (jedes mit dem Volumen V) besteht mit semipermeablen Wänden, vgl. Abb. 14. Der Deckel des unteren Gefäßes sei nur für das erste Gas durchlässig, der Boden des oberen Gefäßes dagegen nur für das zweite Gas.

Am Anfang, bei zusammengeschobenen Gefäßen, befindet sich in ihnen eine Mischung beider Gase. Wenn wir nun die Gefäße auseinanderschieben, wird der Partialdruck p_1 des ersten Gases auf beiden Seiten der dafür durchlässigen Trennwand gleich sein. Ebenso wird der Partialdruck p_2 des zweiten Gases auf beiden Seiten des Bodens des oberen Gefäßes denselben Wert haben. Im Abschnitt 1 (vgl. Abb. 14) wird der Druck p_1 sein, im Abschnitt $1 + 2$ dagegen $p_1 + p_2 = p$, und im Abschnitt 2 wird der Druck p_2 herrschen. Auf den Deckel des unteren Gefäßes wird pro cm² die Kraft p_2 nach oben, auf den undurchlässigen Boden pro cm² die Kraft p_2 nach unten wirken. Die auf das untere Gefäß wirkende Kraft ist daher insgesamt gleich Null, so daß auch die Arbeit bei einer Verschiebung des Gefäßes verschwinden muß. Die freie Energie wird daher bei einem solchen Trennverfahren der Gase nicht geändert. Nachdem die beiden Gefäße vollständig voneinander entfernt sind, verbleibt im oberen Gefäß nur das erste Gas, im unteren das zweite.

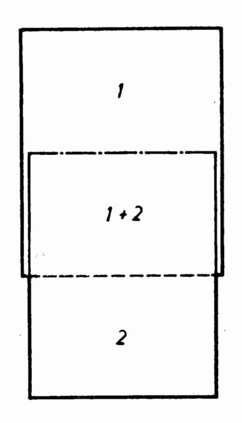


Abb. 14

Wir bezeichnen nun mit Φ (V, T) die freie Energie der Mischung und mit $\Phi_1(V, T)$ bzw. Φ_2 (V, T) die freie Energie der Komponenten. Weiter berücksichtigen wir, daß bei unseren Trennverfahren das Volumen der Mischung gleich dem Volumen jeder Komponente für sich ist. Wir können also schreiben

$$\Phi(V,T) = \Phi_1(V,T) + \Phi_2(V,T). \tag{3.154}$$

Wenn eine Mischung aus beliebig vielen Gasen vorliegt, läßt sich auf analogem Wege finden:

$$\Phi(V,T) = \sum_k \Phi_k \ (V,T). \tag{3.155}$$

In diese Gleichung müssen wir nun den Ausdruck für die freie Energie des idealen Gases Φ_k einsetzen (§ 18). Wenn wir die untere Grenze des in die Formel eingehenden Integrals $\int \frac{du}{T}$ unbestimmt lassen, können wir das Glied mit der Konstanten β in der Formel (2.73) eliminieren und für jedes Gas schreiben

$$\Phi_k = n_k \left[u_k - T \int \frac{du_k}{T} - R T \ln \frac{V}{n_k} \right]. \tag{3.156}$$

Dabei ersetzen wir n durch n_k und u durch u_k und bezeichnen die freie Energie durch Φ_k. Wenn wir diesen Ausdruck für Φ_k in (3.155) einsetzen, erhalten wir für die freie Energie der Mischung

$$\Phi(V, T, n_1, n_2 \ldots) = \sum_k \Phi_k = \sum_k n_k \left[u_k - T\int \frac{du_k}{T} - RT \ln \frac{V}{n_k}\right]. \quad (3.157)$$

Durch Einführen der Bezeichnung

$$\chi_k(T) = u_k - T\int \frac{du_k(T)}{T} \quad (3.158)$$

ergibt sich

$$\Phi = \sum_k n_k \left(\chi_k(T) - RT \ln \frac{V}{n_k}\right). \quad (3.159)$$

Wenn man diesen Ausdruck für die freie Energie benutzt, überzeugt man sich leicht, daß bei isothermer Diffusion der Wert der freien Energie abnimmt. Es seien

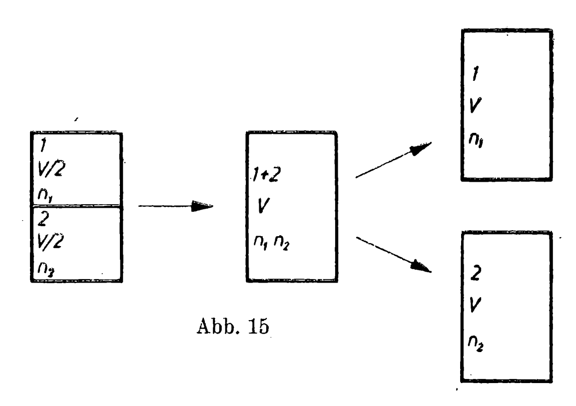


Abb. 15

uns zwei verschiedene ideale Gase gegeben (n_1 Mole des ersten und n_2 Mole des zweiten); sie seien durch eine Wand so voneinander getrennt (Abb. 15), daß jedes von ihnen den Raum $\frac{V}{2}$ einnimmt. Wenn die Wand entfernt wird, beginnt die Diffusion (isothermer Prozeß). Wir erhalten eine Mischung von n_1 Molen des ersten Gases und n_2 Molen des zweiten Gases in dem Volumen V. Wie bewiesen, ist die freie Energie der Mischung gleich der Summe der freien Energien jedes Gases für sich im Volumen V. Die freie Energie verringert sich aber bei Vergrößerung des Volumens $\frac{\partial \Phi}{\partial V} = -p < 0$. Hieraus sieht man, daß bei der Diffusion die freie Energie abnimmt. Dasselbe Ergebnis erhalten wir natürlich, wenn wir einfach auf die Formel (3.159) zurückgehen. Bis zur Diffusion haben wir zwei Gase, jedes mit dem Volumen $\frac{V}{2}$, die freie Energie des gesamten Systems ist

$$\Phi_{\mathrm{I}} = n_1\chi_1 + n_2\chi_2 - RT\left(n_1 \ln \frac{V}{2n_1} + n_2 \ln \frac{V}{2n_2}\right). \quad (3.160)$$

Nach Beendigung der Diffusion haben wir das Gemisch in dem Volumen V, die freie Energie des Systems ist

$$\Phi_{\mathrm{II}} = n_1\chi_1 + n_2\chi_2 - RT\left(n_1 \ln \frac{V}{n_1} + n_2 \ln \frac{V}{n_2}\right) \tag{3.161}$$

Daraus erhalten wir die Gleichung

$$\Phi_{\mathrm{II}} - \Phi_{\mathrm{I}} = -RT(n_1 + n_2) \ln 2 < 0 \tag{3.162}$$

d. h., die freie Energie verringert sich bei der Diffusion.

Es muß natürlich beachtet werden, daß der Ausdruck (3.162) für ein Gasgemisch nur für die Mischung zweier verschiedener Gase gilt. Er darf nicht benutzt werden, wenn sämtliche Eigenschaften der zur Mischung beitragenden Gase dieselben sind und infolgedessen sämtliche Überlegungen, die in Verbindung mit der Trennung der Gase durchgeführt wurden, prinzipiell ihre Gültigkeit verlieren. In solchem Falle gilt natürlich nur der zuerst abgeleitete Ausdruck für die freie Energie eines chemisch einheitlichen Gases. Wenn wir für eine Mischung zweier Gase (mit n_1 und n_2 Molen) $\chi_1 = \chi_2$ setzen, erhalten wir nicht einen Ausdruck für die freie Energie eines einzigen Gases, das aus $n_1 + n_2$ Molen besteht (sogen. Gibbssches Paradoxon).

§ 47. Gleichgewicht für ein Gemisch idealer Gase in einem äußeren Kraftfeld

Betrachten wir nun die Frage nach dem Gleichgewicht in einer Mischung idealer Gase in einem Kräftefeld, z. B. im Schwerefeld. Das gesamte Gasvolumen unterteilen wir in einzelne Phasen, in unendlich kleine einheitliche Bezirke. Dann ist für die i-te Phase

$$F^{(i)} = \Phi^{(i)}\left(n_1^{(i)}, n_2^{(i)} \ldots\right) + \Pi^{(i)} \sum M_k n_k, \tag{3.163}$$

worin $\Phi^{(i)}$ die freie Energie ohne Schwerefeld, $\Pi^{(i)}$ das Potential der Schwerkraft für die Masseneinheit in der i-ten Phase, M_k das Molekulargewicht der k-ten Komponente und $n_k^{(i)}$ die Zahl der Mole der k-ten Komponente in der i-ten Phase bezeichnen.

Die Gleichgewichtsbedingung (vgl. § 45) besteht darin, daß das chemische Potential für jede Komponente,

$$\mu_k = \frac{\partial \Phi}{\partial n_k^{(i)}} + M_k \, \Pi^{(i)} \quad (k = 1, 2, \ldots) \tag{3.164}$$

für alle Phasen denselben Wert haben muß, also an allen Punkten des Volumens, das von dem Gas eingenommen wird.

In diesem gegebenen Fall müssen wir für $\Phi^{(i)}$ den in § 46 abgeleiteten Ausdruck für die freie Energie einer Gasmischung benutzen (dort mit Φ bezeichnet):

$$\Phi^{(i)} = \sum_k n_k \left(\chi_k(T) + RT \ln \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}}\right), \tag{3.165}$$

wobei $V^{(i)}$ das Volumen der i-ten Phase ist. Durch Differentiation erhalten wir

$$\frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} = \chi_k + RT \ln \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}} + RT, \tag{3.166}$$

so daß

$$\mu_k = \chi_k + RT\left(\ln \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}} + 1\right) + M_k \Pi^{(i)}. \tag{3.167}$$

Durch Einführung der Volumenkonzentration der k-ten Komponente in der i-ten Phase, definiert als Zahl der Mole pro Volumeneinheit,

$$\varrho_k^{(i)} = \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}} \tag{3.168}$$

und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß μ_k an allen Orten des Gases denselben Wert besitzt, ergibt sich

$$RT \ln \varrho_k^{(i)} = \mu_k - \chi_k - RT - M_k \Pi^{(i)}, \tag{3.169}$$

$$\ln \varrho_k(x, y, z) = C_k'(T) - \frac{M_k \Pi(x, y, z)}{RT} \tag{3.170}$$

und

$$\varrho(x, y, z) = C_k(T)\, e^{-\frac{M_k \Pi(x, y, z)}{RT}}. \tag{3.171}$$

Jede Komponente ist nach der verallgemeinerten Barometerformel verteilt. Im Falle des konstanten Schwerefeldes gilt für $\Pi = gz$:

$$\varrho_k = C_k\, e^{-\frac{M_k g z}{RT}}. \tag{3.172}$$

§ 48. Chemisches Gleichgewicht in einem Gemisch idealer Gase

Die Anwendung der Thermodynamik erlaubt, eine Reihe wichtiger Ausdrücke, die das chemische Gleichgewicht betreffen, abzuleiten. Wir wollen hier die Frage des Gleichgewichtes von chemischen Reaktionen betrachten, die in Gemischen idealer Gase vor sich gehen.

Wir betrachten dazu ein Gemisch idealer Gase, die untereinander reagieren können und irgendein bestimmtes Volumen einnehmen. Wir nehmen dabei an, daß Temperatur und Druck in der Mischung überall ein und denselben Wert haben sollen, das Gemisch also homogen ist (eine Phase). Für dieses Gasgemisch, für das die Gleichungen der möglichen chemischen Reaktionen bekannt sind, sollen die Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen der chemischen Komponenten, dem Druck und der Temperatur, bei der die Reaktion aufhört und Gleichgewicht eintritt, festgestellt werden.

Um auf diese Aufgabe die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen anwenden zu können, muß der Ausdruck für die freie Energie einer Gasmischung (wenn als äußerer Parameter der Druck vorgegeben ist, wird das thermodynamische

Potential G benutzt) bekannt sein, deren Komponenten chemisch untereinander reagieren können. Bei der Ableitung des Ausdrucks für die freie Energie in § 46 für eine Gasmischung haben wir die Voraussetzung gemacht, daß die Gase untereinander chemisch nicht reagieren (im anderen Falle könnten bei der Mischung oder Trennung der Gase bei dem dort geschriebenen Verfahren Reaktionen vor sich gehen, so daß die dort gemachten Überlegungen dann nicht zutreffen würden). Man kann sich aber überzeugen, daß der von uns abgeleitete Ausdruck für die freie Energie einer Gasmischung auch für ein Gemisch von Gasen Gültigkeit behält, die untereinander chemisch reagieren können (in diesem Falle bezieht sich dieser Ausdruck auf ein System, das sich nicht im Zustande des thermodynamischen Gleichgewichtes befindet, da auch kein chemisches Gleichgewicht herrscht). Die Dinge liegen so, daß viele thermodynamisch mögliche Reaktionen, die mit einer Verringerung der freien Energie verbunden sind, nur in Anwesenheit bestimmter Katalysatoren vor sich gehen, deren Menge allerdings vernachlässigbar klein sein kann. Für Gemische, in denen Reaktionen dieses Typs vor sich gehen können, können wir die Ergebnisse des § 46 beibehalten, da die Mischung der Gase (ein Prozeß, der umgekehrt zu der dort dargestellten Trennung der Gase verläuft) ohne Katalysatoren durchgeführt werden kann. Die Gase können also zunächst als nicht untereinander reagierend behandelt werden und erst nach ihrer Mischung der Katalysator zugegeben werden, durch den die chemischen Reaktionen ermöglicht werden. Auf diesem Wege realisieren wir also den quasistatischen Übergang in einen Zustand, der für das Gemisch kein chemisches Gleichgewicht darstellt. Der Vorgang der Einführung der Katalysatoren spielt hier dieselbe Rolle, wie in den §§ 29 und 30 die Betrachtung des zusätzlichen äußeren Feldes, durch das ein Nichtgleichgewichtszustand zu einem Gleichgewicht gemacht wurde.

In anderen Fällen können wir uns vorstellen, daß man der Mischung einen negativen, verzögernden Katalysator beigeben kann und ihn nach Durchführung der Mischung der Gase wieder entfernt.

Wir werden daher die Gültigkeit des Ausdrucks (3.159) für die freie Energie einer Gasmischung voraussetzen, selbst für Gase, die chemisch untereinander reagieren können.

Es ist selbstverständlich, daß zur Lösung der Frage des chemischen Gleichgewichtes Temperatur und Druck vorgegeben sein müssen (aber nicht Volumen), so daß dementsprechend die Gleichgewichtsbedingungen folgende Form haben:

$$\left\{\begin{aligned} G\left(p, T, n_1, n_2 \ldots n_s\right) &= \min, \\ p &= \text{const}; \\ T &= \text{const}. \end{aligned}\right. \tag{3.173}$$

Das Minimum des thermodynamischen Potentials G ist unter Berücksichtigung der bei der Reaktion auftretenden Änderung der Molzahlen $(n_1, n_2 \ldots)$ aufzusuchen.

Das thermodynamische Potential ist $G = \Phi + pV$. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Φ durch den Ausdruck (3.159) gegeben und $pV = nRT$ ist, wobei $n = \sum n_i$ die Gesamtzahl der Mole angibt, erhalten wir

$$G = \sum n_k \left[\chi_k(T) + RT \ln \frac{n_k p}{RTn}\right] = \sum n_k \left[\gamma_k(T) + RT \ln p + RT \ln X_k\right] \quad (3.174)$$

wobei

$$X_k = \frac{n_k}{n} \quad (3.175)$$

$$\gamma_k(T) = \chi_k + RT - RT \ln RT = u_k + RT - T \int \frac{du}{T} - RT \ln RT$$

$$= h_k - T \int \frac{dh_k(T)}{T} \quad (3.176)$$

und

$$h_k = u_k + RT. \quad (3.177)$$

Die Bedingung für das Gleichgewicht erhält also die Form

$$\sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{pT} dn_i = 0. \quad (3.178)$$

Es muß dabei beachtet werden, daß die Änderung der Molzahlen $n_1, n_2 \ldots$ voneinander nicht unabhängig sind. Die möglichen Änderungen $dn_1, dn_2 \ldots$ sind untereinander durch Gleichungen verknüpft, die sich aus den Reaktionsgleichungen ergeben. Die entsprechende Gleichung für den Vorgang der Dissoziation des Wasserdampfes H_2O in H_2 und O_2 ist beispielweise

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2. \quad (3.179)$$

Unsere Mischung besteht aus den drei Komponenten H_2, O_2 und H_2O. Wir werden durch n_1 die Konzentration des H_2, durch n_2 die Konzentration des O_2 und durch n_3 die Konzentration des H_2O bezeichnen. Offenbar sind dn_1, dn_2, dn_3 durch die Beziehungen $\frac{dn_1}{2} = \frac{dn_2}{1} = -\frac{dn_3}{2}$ untereinander verknüpft.

Im allgemeinen Fall können wir eine chemische Reaktion in der Form

$$\nu_1 K^{(1)} + \nu_2 K^{(2)} + \ldots + \nu_s K^{(s)} = 0 \quad (3.180)$$

schreiben (sämtliche Glieder der Gleichung sind auf die linke Seite gebracht). Dann sind die dn_i durch folgende Beziehungen miteinander verknüpft:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots = \frac{dn_s}{\nu_s} = da, \quad (3.181)$$

wobei da eine beliebige, unendlich kleine Größe ist. Die Bedingung für das Gleichgewicht können wir also schreiben

$$\sum \frac{\partial G}{\partial n_k} dn_k = da \sum \nu_k \frac{\partial G}{\partial n_k} = 0, \quad (3.182)$$

oder

$$\sum_{k=1}^{s} \mu_k \nu_k = 0, \quad (3.183)$$

wobei

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k} = \gamma_k + RT \ln p + RT \ln X_k. \quad (3.184)$$

Durch Einsetzen von (3.184) in (3.183) erhalten wir

$$\sum \nu_k \left(\gamma_k + RT \ln p + RT \ln X_k\right) = 0. \tag{3.185}$$

Durch Auflösen der Klammer und Berücksichtigung der Tatsache, daß

$$\sum \nu_k \ln X_k = \sum \ln X_k^{\nu_k} = \ln \left(X_1^{\nu_1} X_2^{\nu_2} \ldots X_s^{\nu_s}\right) \tag{3.186}$$

erhalten wir

$$\sum \nu_k \gamma_k + RT \ln p^{\Sigma \nu_k} + RT \ln \left(X_1^{\nu_1} X_2^{\nu_2} \ldots X_s^{\nu_s}\right) = 0, \tag{3.187}$$

bzw.

$$X_1^{\nu_1} X_2^{\nu_2} \ldots X_s^{\nu_s} = e^{-\frac{\Sigma \nu_k \gamma_k}{RT}} p^{-\Sigma \nu_k}. \tag{3.188}$$

Wir erhalten also das *Massenwirkungsgesetz* für das chemische Gleichgewicht.

Aus der Formel (3.188) ist zu ersehen, daß

$$X_1^{\nu_1} X_2^{\nu_2} \ldots X_2^{\nu_s} = K(p, T) \tag{3.189}$$

eine Funktion nur der Temperatur und des Druckes ist, aber *nicht von der Konzentration abhängt.* Die Größe

$$K = K(p, T) = e^{-\frac{\Sigma \nu_k \gamma_k}{RT}} p^{-\Sigma \nu_k} \tag{3.189a}$$

wird als *chemische Gleichgewichtskonstante* bezeichnet.

Betrachten wir ein Beispiel. Gegeben sie ein Gemisch von Gasen, die untereinander nach der Gleichung $H_2 + J_2 = 2HJ$ reagieren können. Durch Umschreiben in die Form (3.180) erhalten wir

$$H_2 + J_2 - 2HJ = 0 \tag{3.190}$$

und

$$\nu_1 = 1; \qquad \nu_2 = 1; \qquad \nu_3 = -2. \tag{3.191}$$

Die Bedingung für das chemische Gleichgewicht hat dann die Form

$$\frac{X_1 X_2}{X_3^2} = K. \tag{3.192}$$

Unter diesen Umständen ist $\sum \nu_k = 0$, so daß K nur von der Temperatur und nicht vom Druck abhängt. Dies ist offenbar stets dann der Fall, wenn sich die Zahl der Moleküle bei der Reaktion nicht ändert.

Im Falle der oben betrachteten Reaktion $2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0$ haben wir $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = -2$ und $\sum \nu_k = 1 \neq 0$. Die Gleichgewichtsbedingung hat in diesem Falle die Form

$$\frac{X_1^2 X_2}{X_3^2} = p^{-1} \cdot e^{-\frac{\Sigma \nu_k \gamma_k}{RT}} \tag{3.193}$$

und das Gleichgewicht wird bei Änderung des Druckes gestört, und zwar in der Form, daß sich bei einer Erhöhung des Druckes die Menge des nicht dissoziierten Wasserdampfes ebenfalls erhöht.

Ein Teil der von uns abgeleiteten Ergebnisse läßt sich leicht aus molekularkinetischen Überlegungen ableiten.

Betrachten wir weiter die Reaktion $J_2 + H_2 = 2HJ$. Die Änderung der Zahl der HJ-Moleküle in der Zeiteinheit beträgt für die direkte Reaktion $a n_1 n_2$, wobei n_1 und n_2 die Konzentrationen des J_2 und H_2 angeben. Bei der umgekehrten Reaktion ist die Änderung in der Molzahl HJ gleich βn_3^2, da im gegebenen Fall zur Durchführung der Reaktion in einem Falle ein Zusammenstoß zweier Moleküle J_2 und H_2, für die direkte Reaktion, im anderen Falle ein Zusammenstoß zweier Moleküle HJ, für die inverse Reaktion, notwendig ist.

Die gesamte Änderung der Molekülzahl HJ ist daher

$$\frac{dn_3}{dt} = a n_1 n_2 - \beta n_3^2. \tag{3.194}$$

Im Gleichgewicht ist $\frac{dn_3}{dt} = 0$ und folglich $\frac{n_1 n_2}{n_3^2} = \frac{\beta}{a} = f(T)$, was in Übereinstimmung mit unseren thermodynamischen Überlegungen ist.

Es muß bemerkt werden, daß so einfache Ergebnisse aus der Reaktionskinetik nur dann erhalten werden können, wenn der gesamte Ablauf der Reaktion in allen Details bekannt ist, was bei weitem nicht immer der Fall ist. Der thermodynamische Weg zur Ableitung der Bedingungen für das chemische Gleichgewicht benutzt im Gegensatz hierzu nur die summarische Reaktionsformel.

Wenn wir die Anfangsmenge sämtlicher chemischen Substanzen kennen, die an unserer Reaktion teilnehmen, $n_1^0, n_2^0 \ldots n_s^0$ (wobei s die Zahl dieser Substanzen bedeutet) und die chemische Gleichgewichtskonstante K kennen, können wir die Mengen $n_1, n_2 \ldots n_s$ sämtlicher dieser Substanzen im Gleichgewicht bestimmen. Durch Integration von (3.181) erhalten wir die $(s-1)$ Gleichungen

$$\frac{n_1 - n_1^0}{\nu_1} = \frac{n_2 - n_2^0}{\nu_2} = \cdots = \frac{n_s - n_s^0}{\nu_s},$$

die zusammen mit der Gleichgewichtsbedingung (3.189)

$$\frac{n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} \cdots n_s^{\nu_s}}{\left(\Sigma n_i\right)^{\Sigma \nu_i}} = K(p, T)$$

zur Bestimmung der s Größen $n_1, n_2 \ldots n_s$ insgesamt s Gleichungen ergeben.

Die Abhängigkeit von K von Druck und Temperatur hat, entsprechend (3.189a), die Form

$$\ln K = -\sum \nu_k \ln p - \frac{1}{RT} \sum \gamma_k \nu_k, \tag{3.195}$$

woraus für die Abhängigkeit der Konzentration vom Druck

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{\Sigma \nu_k}{p} \tag{3.196}$$

folgt.

Weiter ist

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{1}{R T^2} \sum \nu_k \left(\gamma_k - T \frac{\partial \gamma_k}{\partial T}\right). \tag{3.197}$$

Zur Deutung des physikalischen Sinnes dieses Ausdruckes erinnern wir daran, daß der Ausdruck für γ_k (vgl. 3.176)

$$\gamma_k = h_k - T \int \frac{d h_k}{T} = h_k - T \int \frac{1}{T} \frac{\partial h_k}{\partial T} d T \tag{3.198}$$

ist, wobei $h_k = u_k + p v_k$ die spezifische Enthalpie für die k-te Komponente bedeutet. Es ist also

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial \gamma_k}{\partial T} = -\int \frac{\partial h_k}{T}; \\ &\gamma_k - T \frac{\partial \gamma_k}{\partial T} = h_k. \end{aligned}\right. \tag{3.199}$$

Weiter gibt $\sum h_k \nu_k = \Delta H$ die Änderung der Enthalpie unserer Mischung während der Reaktion.

Die Gleichung (3.196) schreibt sich daher in folgender Form

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{R T^2}. \tag{3.200}$$

Die Enthalpieänderung ΔH ist gleich der Wärmemenge, die bei der Reaktion entsteht ($Q = \Delta H$, da $\Delta p = 0$). Dies bedeutet, daß

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{Q}{k T^2}. \tag{3.201}$$

Hieraus folgt, daß, je größer die Wärmetönung der Reaktion ist, um so stärker auch die Abhängigkeit des Gleichgewichtes bei der Reaktion von der Temperatur sein muß.

In dem oben betrachteten Fall der Dissoziation des HJ ist die Enthalpieänderung $\Delta H = h_1 + h_2 - 2h_3$, wobei $h_1 + h_2 > 2h_3$, so daß $\Delta H > 0$ und $\frac{X_1 X_2}{X_3^2} = K$ gleichsinnig mit der Temperatur anwächst.

Wenn die Reaktion von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, erniedrigt sich mit steigender Temperatur die Gleichgewichtskonstante. Um die Frage nach dem

chemischen Gleichgewicht vollständig beantworten zu können, d. h., die Menge n_i sämtlicher Komponenten im Gleichgewicht zu kennen, muß, wie oben gesagt wurde, die Größe K bekannt sein. Hierzu muß der Exponent in (3.189a) als Funktion der Temperatur

$$\sum \nu_k \gamma_k = \sum \nu_k h_k - T \sum \nu_k \int \frac{dh_k}{T} \tag{3.202}$$

bekannt sein (diese Größe hängt nur von der Temperatur ab, da für Gase die Enthalpie h_k nur eine Funktion der Temperatur T ist). Die Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht in Gasen führt also auf die Berechnung des Ausdrucks (3.202).

Um das erste Glied $\sum \nu_k h_k$ der Gleichung (3.202) zu finden, reicht es aus, die Wärmetönung der Reaktion zu kennen (die bei der Reaktion verschwindende Wärmemenge[1]).

Wie wir oben sahen, ist

$$\sum \nu_k h_k = \Delta H = Q,$$

so daß diese Größe aus kalorimetrischen Messungen bestimmt werden kann, wie sie in der Thermochemie durchgeführt werden.

Die in das zweite Glied der Gleichung eingehende Größe

$$\sum \nu_k \int \frac{dh_k}{\mathrm{T}} = \int \frac{d\Delta H}{T} = \Delta S$$

ist gleich der Entropieänderung ΔS des Gasgemisches bei der Reaktion (bei $p =$ const.), wovon man sich überzeugen kann, wenn man daran erinnert, daß

$$T dS = -V dp + dH$$

und

$$T d\Delta S = d\Delta H.$$

Diese Größe ΔS kann nicht unmittelbar aus thermochemischen Daten bestimmt werden, da in ihr noch das Glied $\sum \nu_k \beta_k$ auftritt, wobei β_k eine Konstante ist, die in die Entropie der reagierenden Gase eingeht. Es muß betont werden, daß dieses Glied in der *Entropieänderung* bei der Reaktion auftritt und daher in die Gleichgewichtskonstante eingeht. Hieraus folgt aber keineswegs, daß die willkürliche Konstante in der Entropie des Systems einen physikalischen Sinn besitzt. Die Berechnung dieser Größe ΔS und die Bestimmung der Konstanten für die chemischen Reaktionen stellt die Hauptaufgabe der chemischen Thermodynamik dar. Diese Aufgabe wird mit den Methoden der statistischen Thermodynamik unter Berücksichtigung der Quantentheorie gelöst. Bereits vor Entwicklung dieser Methoden wurden von Nernst in gewissem Sinne gleichwertige Methoden für die Errechnung der chemischen Konstanten angegeben. Als Ausgangspunkt für diese

[1]) Als Wärmetönung der Reaktion wird üblicherweise nicht die Größe $Q = \Delta H$, sondern $-Q$ bezeichnet, d. h. die Wärmetönung positiv gerechnet, wenn bei der Reaktion Wärme entwickelt wird.

Berechnungen benutzte er eine Reihe von ihm formulierter Sätze, die sich aus experimentellen Daten ergaben und die unter der Bezeichnung „NERNSTsches Theorem“ bekannt sind.

Aufgaben

1. Es ist zu zeigen, daß ein beliebiges chemisches Gleichgewicht vom Schwerefeld unabhängig ist.

Lösung: Bei Fehlen eines Schwerefeldes ist

$$(1) \qquad \sum_i \nu_i \mu_i = 0,$$

worin μ_i die chemischen Potentiale der reagierenden Bestandteile, ν_i die stöchiometrischen Koeffizienten bedeuten. Die Bedingung für das Gleichgewicht im Schwerefeld ergibt sich aus (1), wenn an Stelle von μ_i der Ausdruck $\mu_i + M_i \Pi$ gesetzt wird, wobei M_i das Molekulargewicht, Π das Potential für die Masseneinheit im Schwerefeld bedeuten. Es wird also

$$\sum_i \nu_i (\mu_i + M_i \Pi) = 0.$$

Wegen der Erhaltung der Masse bei der Reaktion haben wir aber $\sum_i \nu_i M_i = 0$, d. h., wir kommen wieder auf die Gleichung (1), die das chemische Gleichgewicht vollständig beschreibt.

2. In welchem Verhältnis (der Molzahlen, d. h. der Volumina) sind Stickstoff und Wasserstoff zu mischen, um bei beliebig vorgegebener Temperatur T und Druck p den maximalen (dem Gleichgewicht entsprechenden) Umsatz zu Ammoniak zu erhalten? Die Gase sind als ideal anzunehmen.

Lösung: Durch Einführung der Partialdrucke p_i schreiben wir das Massenwirkungsgesetz für die Reaktion $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$ in der Form

$$(1) \qquad (p_{N_2})^{1/2} (p_{H_2})^{3/2} (p_{NH_3})^{-1} = K(P, T).$$

Wenn wir die molare Konzentration an NH_3 (im Gleichgewicht) mit x bezeichnen, und das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen von H_2 und N_2 mit r, d. h.,

$$p_{NH_3} = Px; \quad \frac{p_{H_2}}{p_{N_2}} = r$$

setzen, außerdem berücksichtigen, daß $p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3} = P$ ist, führen wir (1) auf die Form

$$\frac{(1-x)^2}{(1+r)^2} \frac{r^{3/2}}{x} = \frac{1}{P} K(P, T)$$

zurück. Bei vorgegebenem P und T bestimmt dieses Verhältnis die Funktion $x(r)$. Aus der Bedingung für ein Extremum dieser Funktion, $\frac{dx}{r} = 0$, läßt sich schließen, daß wir x_{max} für den Wert $r = 3$ erhalten. Da die Gase ebenfalls im Verhältnis 1 : 3 reagieren, muß dieses Verhältnis auch für das Ausgangsgemisch gewählt werden.

3. In den Atmosphären der Sterne erfolgt eine starke thermische Ionisation der Metalldämpfe. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes für das Gleichgewicht eines Gases aus Elektronen, Ionen und Atomen (Neutralteilchen) hinsichtlich Ionisation und Rekombination ist die Abhängigkeit des Ionisationsgrades für einfache Ionen von Temperatur und Gesamtdruck zu bestimmen.

Lösung: Durch Einführung des Symbols A für das Element und γ_i für die stöchiometrischen Koeffizienten erhalten wir

$$A \longleftrightarrow e + A^{+} \quad (e = \text{Elektron},\ A^{+} = \text{Ion})\,;$$

$$\gamma_1 = 1\,,\ \gamma_2 = -1\,,\ \gamma_3 = -1\,,\ \sum_{1}^{3} \gamma_i = -1\,.$$

Wenn wir die Gesamtzahl der anfänglich vorhandenen neutralen Atome mit N bezeichnen, weiter den Ionisationsgrad mit a und die molaren Konzentrationen mit x_1, x_2, x_3, so erhalten wir für die Zahlen der reagierenden Bestandteile im Gleichgewicht

$$n_e = aN\,;$$

$$n_{A^+} = aN\,;$$

$$n_A = (1 - a)\,N\,;$$

$$\sum_{k=1}^{3} n_k = (1 + a)\,N\,.$$

$$x_1 = \frac{1 - a}{1 + a}\,;$$

$$x_2 = x_3 = \frac{a}{1 + a}\,.$$

Das Massenwirkungsgesetz hat dann die Form

$$(1) \qquad x_1^{\gamma_1}\, x_2^{\gamma_2}\, x_3^{\gamma_3} = K\,(p\,,T)\,,$$

worin p die Summe der Partialdrucke des Ionen-, Atom- und Elektronengases bedeutet. Die Gleichgewichtskonstante K ergibt sich aus der Formel

$$(2) \quad \ln K\,(p\,,T) = -\sum_k \gamma_k \ln p + \frac{\Delta H}{RT} - \frac{1}{R}\int^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, d\,T + \text{const.}$$

$\Delta H \approx W$ ist hierbei die Wärmetönung der Reaktion (in unserem Falle ist dies die Ionisationsenergie, berechnet für ein Grammatom),

$$\Delta C_p = -\sum_k \gamma_k\, C_{pk} = -\frac{5R}{2}\sum_k \gamma_k = \frac{5R}{2}$$

(die spezifische Wärme C_p des idealen einatomigen Gases ist, wie bekannt, $\frac{5}{2}$R).

Wenn wir (2) in die Gleichgewichtsbedingung (1) einsetzen, erhalten wir

$$\frac{a^2}{1-a^2}\,p = C_1\,T^{5/2}\,e^{-\frac{W}{RT}}.$$

4. Es ist zu zeigen, daß das chemische Gleichgewicht in Gasen stets thermodynamisch stabil ist.

Lösung: Das Kriterium für die Stabilität ist das positive Vorzeichen des zweiten Differentials des thermodynamischen Potentials (§ 33)

$$(d^2G)_{p,T} = d\alpha^2 \sum_{i,k} \gamma_i \gamma_k \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_k}\right).$$

Zur Berechnung der zweiten Ableitungen $\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_k}$ differenzieren wir (3.184) nach n_i:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_k} = RT\left\{\frac{\delta_{ik}}{n_i} - \frac{1}{n}\right\}$$

(wobei $\delta_{ik} = 1$ für $i = k$ und $\delta_{ik} = 0$ für $i \neq k$). Unter Benutzung dieser Werte $\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_k}$ und Berücksichtigung der Tatsache, daß $\sum X_i = 1$, erhalten wir

$$(d^2G)_{p,T} = \frac{d\alpha^2 RT}{n}\left\{\sum_i \frac{\gamma_i^2}{X_i} - (\Sigma\gamma_k)^2\right\} = \frac{d\alpha^2 RT}{n}\sum\left(\frac{\gamma_i}{\sqrt{X}} - \sqrt{X_i}\sum\gamma_k\right)^2 \geqq 0.$$

Der Wert für d^2G ist also deutlich positiv; d^2G verschwindet nämlich nur, wenn für sämtliche i

$$X_i = \frac{\gamma_i}{\sum_k \gamma_k}$$

ist. Dies ist aber nicht möglich, da sämtliche Konzentrationen X_i positiv sind, unter den γ_i aber stets mindestens ein Wert γ_i unbedingt negativ ist, so daß ein Teil der X_i ebenfalls negativ sein müßte.

SACHREGISTER